

UNIVERSITE DE GENEVE
Département de chimie physique

FACULTE DES SCIENCES
Professeur E.A.C. LUCKEN

**ETUDE PAR RESONANCE
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
DE RADICAUX LIBRES ORGANIQUES
PORTANT UN OU PLUSIEURS
SUBSTITUANTS HETEROATOMIQUES**

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Bruno PONCIONI

de

CRANA (Tessin)

Thèse N° 1683

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545925_0001

ETUDE PAR RESONANCE
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
DE RADICAUX LIBRES ORGANIQUES
PORTANT UN OU PLUSIEURS
SUBSTITUANTS HETEROATOMIQUES

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Bruno PONCIONI

de

CRANA (Tessin)

Thèse N° 1683

GENEVE
Editions Médecine et Hygiène
1974

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur ordinaire E.A.C. Lucken, directeur de thèse et d'une commission composée du professeur ordinaire W. Jefford et du professeur H. Fischer (Université de Zurich), autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 15 octobre 1974

Le doyen :
Jean Muller

Thèse No 1683



Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au professeur E.A.C. Lucken qui a bien voulu m'accepter dans son groupe de recherche et qui m'a fait bénéficier, tout au long de ce travail, de sa vaste expérience.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur M. Geoffroy, chef de travaux, pour l'intérêt qu'il a porté à cette thèse et les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui.

Je remercie enfin le professeur C.W. Jefford d'avoir bien voulu faire partie du jury, ainsi que le professeur H. Fischer, de l'Université de Zurich, pour la lecture du manuscrit et les observations dont il m'a fait part.

A MES PARENTS

A MA FEMME

TABLE DES MATIERES

		Page
I.	INTRODUCTION	1
II.	ELEMENTS THEORIQUES	3
II.A.	Choix de la méthode	3
II.A.1.	Le Radical	3
II.A.2.	Détection des radicaux	4
II.A.2.a.	Propriétés non magnétiques	4
II.A.2.a.1.	Spectre d'absorption UV-Visible	4
II.A.2.a.2.	Photolyse par Flash	5
II.A.2.a.3.	Phosphorescence	5
II.A.2.a.4.	Spectrométrie de masse	5
II.A.2.b.	Propriétés magnétiques	5
II.A.3.	La Résonance Paramagnétique Electro- nique - RPE	6
II.A.4.	Génération des radicaux	6
II.A.5.	Photolyse UV	7
II.A.6.	Présence de l'hétéroatome	8
II.B.	Principes fondamentaux	9
II.B.1.	Spin de l'électron	9
II.B.2.	Interaction avec le champ magnétique	10
II.B.2.a.	Moment magnétique orbital	11
II.B.2.b.	Moment magnétique nucléaire	12
II.B.2.c.	Moment magnétique de spin électronique	13
II.B.3.	Hamiltonien de spin	13
	Structure hyperfine	14
II.B.3.a.	Couplage anisotrope	14
II.B.3.b.	Couplage isotrope	14
II.B.3.c.	Interaction quadripolaire	15
II.B.4.	Facteur de Landé	16

II.C.	Spectres RPE de radicaux organiques	16
II.C.1.	Couplage hyperfin avec le proton	16
II.C.1.a.	Radical type " π "	17
II.C.1.a.1.	Protons en α	17
II.C.1.a.2.	Hyperconjugaison	18
II.C.1.b.	Radical type " σ "	19
II.C.2.	Tenseur g	20
III.	PARTIE EXPERIMENTALE	21
III.A.	Appareillage et substances	21
III.A.1.	Appareil RPE	21
III.A.2.	Température variable	21
III.A.3.	Source UV	22
III.A.4.	Emploi de l'ordinateur	22
III.A.5.	Substances utilisées	24
III.A.5.a.	Remarques générales	24
III.A.5.b.	Liste des substances obtenues commercialement	24
III.A.5.c.	Substances synthétisées au laboratoire	26
III.A.6.	Mode opératoire	29
III.B.	Résultats expérimentaux	30
III.B.1.	Radicaux possédant 1 hétéroatome de soufre ou d'oxygène	30
III.B.2.	Radicaux possédant 2 hétéroatomes	35
III.B.2.a.	Diéthers linéaires et cycliques	35
III.B.2.b.	Disulfures linéaires et cycliques	40
III.B.2.c.	Radicaux possédant un atome d'oxygène et un atome de soufre	42
III.B.2.d.	Radicaux possédant un atome d'oxygène et un ou deux atomes de chlore	45
III.B.2.d.1.	Type $R-O-\dot{C}HCl$	45
III.B.2.d.2.	Type $R-O-\dot{C}Cl_2$	47
III.B.2.e.	Radicaux type $RX-\dot{C}H-COOR'$	50

III.B.2.f.	Radicaux type "allyle" substitués	53
III.B.2.g.	Radicaux divers	54
IV.	EXAMEN DES RESULTATS ET DISCUSSION	56
IV.A.	Evolution des constantes de couplage à l'intérieur de chaque série étudiée	56
IV.A.1.	Série des éthers et thioéthers	56
IV.A.1.a.	Couplage en α	56
IV.A.1.b.	Couplage en β	57
IV.A.1.c.	Autres couplages	57
IV.A.1.d.	Facteur g	58
IV.A.2.	Série des diéthers, dithioéthers et éthers-thioéthers	58
IV.A.2.a.	Constante de couplage du proton α	59
IV.A.2.a.1.	Comparaison à l'intérieur d'une même catégorie	60
IV.A.2.a.2.	Comparaison entre les séries	60
IV.A.2.b.	Autres couplages	62
IV.A.2.c.	Facteur g	62
IV.A.3.	Composés halogénés	62
IV.A.3.a.	Constante de couplage du proton α	63
IV.A.3.b.	Constante de couplage du chlore α	63
IV.A.3.c.	Autres couplages et facteur g	63
IV.A.3.d.	Radicaux comportant deux chlores α	64
IV.A.3.e.	Radicaux comportant un chlore en β	65
IV.A.4.	Série des esters	65
IV.A.4.a.	Couplage du proton α	66
IV.A.4.b.	Autres couplages	66
IV.A.4.c.	Facteur g	67
IV.A.4.d.	Radicaux divers	67
IV.A.5.	Radicaux allyliques	67
IV.B.	Discussion	69
IV.B.1.	Considérations générales	69

IV.B.1.a.	Modèle basé sur la répulsion des paires électroniques	69
IV.B.1.b.	Structure d'un radical type AB_3	70
IV.B.1.c.	Electronégativité	71
IV.B.2.	Résultats antérieurs	72
IV.B.2.a.	Couplage de l'atome central A	72
IV.B.2.b.	Couplage du substituant B	74
IV.B.3.	Pouvoir de conjugaison	75
IV.B.4.	Contrainte géométrique	76
IV.B.4.a.	Tensions dans les cycles	76
IV.B.4.b.	Cas du radical	77
IV.B.5.	Cas des radicaux étudiés	78
IV.B.5.a.	Radicaux non cycliques	78
IV.B.5.a.1.	Radicaux monosubstitués	78
IV.B.5.a.2.	Radicaux disubstitués	80
IV.B.5.a.3.	Radicaux disubstitués mixtes	81
IV.B.5.a.4.	Relation de Fischer	83
IV.B.5.a.5.	Barrière de rotation	85
IV.B.5.b.	Radicaux cycliques	86
IV.B.5.b.1.	Radicaux monosubstitués	86
IV.B.5.b.2.	Radicaux disubstitués	88
IV.B.5.b.2.a.	Radicaux dioxygénés	88
IV.B.5.b.2.b.	Radicaux disoufrés et mixtes	90
IV.B.5.b.3.	Rôle de l'hétéroatome	90
IV.B.6.	Tenseur g	93
IV.C.	Radical piégé dans un monocristal	95
V.	CONCLUSION	100
	BIBLIOGRAPHIE	102

I. INTRODUCTION.

La présence d'un oxygène, d'un soufre ou d'un halogène est souvent à l'origine de la réactivité particulière des molécules contenant ces hétéroatomes.

Cette influence est spécialement intéressante lorsqu'il s'agit de radicaux libres. En effet, ces substances apparaissent fréquemment comme des intermédiaires réactionnels dans les mécanismes proposés en chimie organique et il est, dès lors, important de pouvoir évaluer les modifications structurales entraînées par la présence de ces métalloïdes dans de tels composés instables.

La RPE est sans aucun doute une méthode de choix pour une telle étude. L'analyse des tenseurs hyperfin et spectroscopique permet en effet d'accéder directement à la conformation du radical étudié. Elle permet en outre d'utiliser une technique récente /1/ de génération spécifique de radicaux par photolyse.

La caractéristique des radicaux formés au cours de ce travail est, à quelques exceptions près, que le carbone porteur de l'électron non apparié se trouve toujours lié à au moins un hétéroatome. L'influence de ce dernier se marquera sur la constante de couplage du proton et les variations de cette dernière mettront en relief l'influence de l'hétéroatome sur le radical formé.

Nous nous sommes donc proposés durant cette recherche de tout d'abord mettre en évidence les modifications spectro-

scopiques entraînées par la substitution, au sein d'une même série, d'un atome d'oxygène par un atome de soufre et de comparer ces variations avec celles produites par l'introduction d'un atome de chlore. Puis nous avons tenté de rationaliser ces résultats en discutant :

- 1) le rôle de l'électronégativité de l'hétéroatome sur la conformation des radicaux étudiés.
- 2) l'influence des contraintes provoquées par la taille du cycle sur la planéité d'un radical.

II. ELEMENTS THEORIQUES.

II.A. Choix de la méthode.

II.A.1. Le Radical.

La notion de radical en chimie a été introduite au début du 19^e siècle. Ce mot était employé pour désigner un groupe d'atomes ayant toujours le même comportement dans toute une série de réactions chimiques /2/.

Toutefois, l'existence d'un radical en tant qu'entité indépendante, a été postulée par Gomberg /3/ en 1900, lors de la réaction de formation de l'hexaphényléthane à partir du triphényl-chlorométhane et d'Argent métallique. La couleur jaune de la solution était attribuée au radical triphénylméthyle et la coloration disparaissait en présence d'agents réactifs (oxygène de l'air, Iode, etc.). La preuve de l'existence d'un radical libre a été donnée par Paneth et Hofeditz /4/ dans leur expérience de pyrolyse du tétraméthyle de plomb.

A la suite de ces travaux, on donne souvent pour le radical la définition suivante : c'est une molécule ou un atome possédant un ou plusieurs électrons non appariés. A cette définition très générale répondent : des molécules paramagnétiques (O_2 , NO); les ions des métaux de transition; des fragments résultant d'une scission homolytique d'une liaison chimique tel qu'un électron non apparié reste sur le système.

Depuis, l'étude des radicaux a pris une extension considérable; les radicaux libres sont connus dans tous les domaines de la chimie, spécialement comme intermédiaires dans les mécanismes réactionnels en chimie organique. Les réactions radicalaires sont entre autres à la base de très nombreuses

réactions de polymérisation. Dans le domaine biologique, l'existence de radicaux libres a été longtemps discutée; mais à l'heure actuelle, l'étude de radicaux produits "in vivo" prend une importance toujours plus grande dans le domaine de la biologie moléculaire /5/.

II.A.2. Détection des radicaux.

Leur grande réactivité rend leur détection difficile. Toutefois, en utilisant certaines de leurs propriétés (coloration, magnétisme), on peut mettre en évidence leur présence; mais, seule une méthode nous permettant d'accéder en plus à la structure, apportera des éléments susceptibles de conduire à une meilleure compréhension de la formation et de la disparition de ces radicaux dans une chaîne de réactions.

II.A.2.a. Propriétés non magnétiques.

II.A.2.a.1. Spectre d'absorption UV-Visible.

Les radicaux où l'électron libre est fortement délocalisé présentent généralement une absorption dans la région visible. Il est donc possible d'utiliser la colorimétrie pour mesurer la concentration de ces radicaux. Toutefois, l'apparition d'une couleur au cours d'une réaction d'oxydation ou de réduction ne signifie pas obligatoirement la présence d'un radical /6/. Les spectres d'absorption UV peuvent aussi mettre en évidence la présence d'une espèce radicalaire. Cependant, ces méthodes doivent être utilisées avec prudence, à cause de leur peu de spécificité à l'égard des radicaux.

II.A.2.a.2. Photolyse par Flash.

Cette technique a été développée par Norrish et Porter /7/. On peut en effet produire une grande concentration de radicaux dans une solution organique en soumettant celle-ci à un éclair de forte intensité. A partir du spectre d'absorption du radical et du temps de vie, on peut déterminer l'espèce radicalaire produite par le flash.

II.A.2.a.3. Phosphorescence.

L'irradiation de substances piégées dans un milieu rigide peut produire des radicaux dans un état excité ayant une durée de vie suffisamment longue pour qu'on puisse en prendre un spectre UV ou de phosphorescence /8/.

II.A.2.a.4. Spectrométrie de masse.

Les espèces observées dans les spectres des molécules organiques sont en général des radicaux cations et la spectrométrie de masse peut donner des informations concernant le potentiel d'ionisation des molécules correspondantes et l'énergie des liaisons.

Toutes ces méthodes nous renseignent peu sur la structure des radicaux détectés et leur application à l'étude de ces derniers est peu employée dans la pratique.

II.A.2.b. Propriétés magnétiques.

De la définition donnée sous II.A.1., il ressort que la particularité du radical est son électron non apparié. De ce fait, il aura des propriétés paramagnétiques. La balance

de Gouy /9/, utilisée pour mesurer les susceptibilités magnétiques, a été employée pour la mise en évidence de radicaux. Cette méthode a été améliorée sur le plan expérimental par Theorell /10/, mais reste peu sensible.

II.A.3. La Résonance Paramagnétique Electronique - RPE.

La possibilité théorique d'utiliser cette méthode pour l'étude des radicaux libres était déjà connue lorsqu'en 1945 Zavoïsky /11/ publia les premières observations pratiques.

A l'heure actuelle, la RPE a pris une extension considérable et elle a, dans la pratique, supplanté toutes les autres méthodes d'étude des radicaux libres. Ses avantages sont :

- grande sensibilité, 10^{11} spins pour une largeur de raie de 1 Gauss
- beaucoup d'informations sur le type de radical
- possibilités d'en étudier la conformation et la structure électronique.

Dans les radicaux libres obtenus en phase liquide, l'information est comparativement moindre que pour les spectres obtenus, par exemple, avec des monocristaux /12/.

II.A.4. Génération des radicaux.

Plusieurs possibilités nous sont offertes pour obtenir, à partir d'une molécule donnée, un radical /13/ :

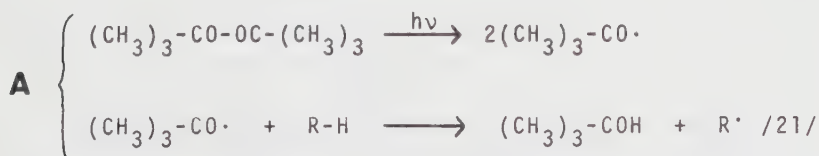
- décomposition thermique
- réactions électrochimiques
- réactions d'oxydo-réductions
- radicaux libres obtenus par rayons X ou γ pris dans des matrices solides

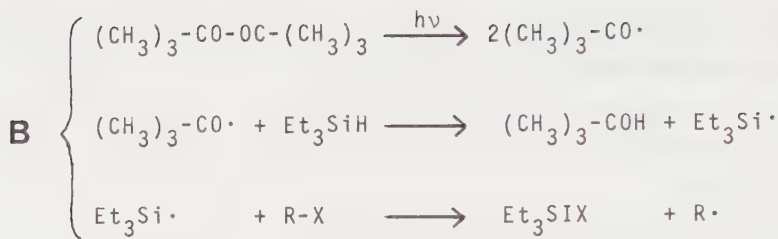
- radicaux libres obtenus directement dans la cavité par mélange de deux ou plusieurs réactifs ("mixing flow") /14/
- photolyse UV d'une solution à l'intérieur de la cavité.

II.A.5. Photolyse UV.

A part quelques utilisations particulières /15/ /16/, la première étude systématique de photolyse par le rayonnement UV ($2000 \text{ \AA} < \lambda < 4000 \text{ \AA}$) a été entreprise par Livingston & Zeldes /17/. En 1969, Hudson /18/ et Kochi /19/ ont utilisé la photolyse à basse température de solutions contenant du di-t-butyl-peroxyde. Cette méthode a pour avantage une grande spécificité dans la formation d'un radical à partir d'une molécule donnée, car l'arrachement d'un proton par le radical butoxy, formé par scission du di-t-butyl-peroxyde, se fait sur la liaison la plus "réactive".

Toutefois, dans certains cas, il est possible d'observer la présence de plusieurs radicaux simultanément. L'emploi du radical silyle/20/ permet d'avoir une réaction encore plus sélective, car seules les liaisons C-X (avec X = Cl, Br) seront scindées. Le peroxyde est utilisé comme initiateur dans les deux schémas de réactions suivants :





Les lampes UV utilisées pour ce type de réaction sont des lampes à Hg haute pression. Leur spectre d'émission s'étend de $\lambda = 2500 \text{ \AA}$ à $6000 \text{ \AA}$. Les bandes les plus importantes sont comprises entre 3000 et $4500 \text{ \AA}$. Le spectre UV du di-t-butyl peroxyde présente une augmentation régulière de l'absorption entre 3400 et $2200 \text{ \AA}$. La liaison peroxyde est scindée avec un rendement quantique proche de l'unité /22/.

L'avantage de la photolyse UV en solution est de permettre dans bien des cas de choisir le radical que l'on désire former. Elle ne s'applique malheureusement que très rarement aux substances solides, car la solubilité de ces dernières décroît rapidement avec la température.

II.A.6. Présence de l'hétéroatome.

L'oxygène (^{16}O) et le soufre (^{32}S) n'ont aucune influence magnétique; leur spin est égal à zéro et l'abondance naturelle de leurs isotopes à spin non nul est trop faible pour être détectée sur des molécules non enrichies ($^{17}\text{O} = 0,04 \%$, $^{33}\text{S} = 0,74 \%$ en abondance naturelle). Par contre, ils ont un effet sur la stabilisation du radical formé. Grâce à l'effet mésomère /23/, la délocalisation de l'électron non apparié se trouve facilitée; d'où une augmentation de la stabilité du radical.

Le chlore est important car il peut permettre l'obtention d'un radical bien défini et ceci, en utilisant la réaction du schéma B vue auparavant; mais lorsqu'il reste sur le radical, il peut coupler avec l'électron son spin ayant la valeur $3/2$. En fait, ce sont deux isotopes en abondance naturelle inégale $\text{Cl}^{35} = 75,4 \%$ - $\text{Cl}^{37} = 24,6 \%$.

$$\text{Le rapport } \frac{\gamma(\text{Cl}^{37})}{\gamma(\text{Cl}^{35})} = 0,832$$

En chimie organique, l'oxygène, le soufre et le chlore se rencontrent dans un grand nombre de substances; aussi, l'étude des radicaux provenant de ces dernières est d'un intérêt certain, surtout lorsqu'il est possible de comparer l'influence de ces hétéroatomes dans des radicaux analogues.

II.B. Principes fondamentaux.

II.B.1. Spin de l'électron.

Lorsque l'on étudie les fonctions d'onde de l'atome d'hydrogène, en utilisant la théorie du mouvement d'une particule dans un champ de force central, on trouve, après résolution de la partie angulaire et spatiale de l'équation de Schrödinger, que la fonction d'onde $\Psi(x,y,z)$ représentant le mouvement de l'électron autour du noyau est déterminée par les trois nombres quantiques n, l, m .

Ces trois nombres n'ont pas suffi pour expliquer expérimentalement le dédoublement de la raie D du sodium. Une propriété de l'électron avait été négligée, à savoir celle du mouvement de la particule sur elle-même. (Electron tournant sur lui-même : modèle de Uhlenbeck et Goudsmit, 1925). L'électron possède un moment cinétique intrinsèque ou spin et

cette grandeur est caractérisée par le nombre quantique $S = \frac{1}{2}$.

Par analogie au moment cinétique orbital G_L , le module du moment cinétique de spin G_S est constant et vaut

$$|G_S|^2 = 1/2(1/2 + 1) \hbar^2 = 3/4 \hbar^2$$

Nous nous placerons au point de vue de Pauli, c'est-à-dire que nous considérons le spin de l'électron comme un phénomène additionnel, sans relation avec ses autres propriétés. Ce n'est que par la théorie relativiste de Dirac (1928) que l'on peut introduire le spin de l'électron sans artifice. A la fonction spatiale Ψ , il faut donc rajouter une fonction rendant compte de l'état de spin de l'électron. Le produit des deux fonctions en donnera une nouvelle Φ appelée fonction spin-orbitale /24/.

II.B.2. Interaction avec le champ magnétique.

Le spin de l'électron se comporte comme un dipôle magnétique de moment $\vec{\mu}$. Ce dernier, placé dans un champ magnétique H_0 , va s'aligner sur la direction z de H_0 . L'énergie de ce dipôle sera donnée par

$$E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = - |\vec{\mu}| |\vec{H}_0| \cos \theta = - |\mu_z| |H_0|$$

où θ représente l'angle entre $\vec{\mu}$ et H_0 et où μ_z est la valeur de la projection de $\vec{\mu}$ sur le champ magnétique directeur. De plus $\vec{\mu}$ aura un mouvement de précession autour de H_z à la fréquence de Larmor ω_L . Dans une description classique du phénomène, l'angle θ peut prendre n'importe quelle valeur, mais les électrons et les noyaux obéissent à des lois de mécanique quantique.

Pour que le moment magnétique $\vec{\mu}$ existe, la particule doit posséder un moment cinétique. Le moment magnétique peut alors s'écrire :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{G}$$

où γ est appelé rapport gyromagnétique et où $\vec{G}$ est le moment cinétique. On peut encore écrire :

$$\vec{\mu}_Z = \gamma \vec{G}_Z$$

En substituant dans l'expression donnée pour l'énergie et en tenant compte de la quantification, on a :

$$E = - \gamma H_0 G_Z$$

avec $G_Z = \hbar M, \hbar(M-1) \dots$

M_Z est soit entier, soit demi-entier et il existe une différence de 1 entre deux valeurs successives de M_Z . On aura donc différentes valeurs E_j de l'énergie.

Si l'on place perpendiculairement à H_0 une onde électromagnétique avec une composante $H_1 \cos \omega_1 t$, on induit des transitions entre deux niveaux d'énergie lorsque $\omega_1 = \omega_L$ (condition de résonance).

Pour les particules que nous traitons, trois sortes de moments magnétiques sont susceptibles d'intervenir :

II.B.2.a. Moment magnétique orbital.

Il est associé à la circulation de l'électron sur une trajectoire fermée. Ce moment magnétique est relié au moment

cinétique orbital $\vec{M}$ par la relation

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_0 c} \vec{M} \text{ avec } |\vec{M}| = \sqrt{L(L+1)} \hbar$$

$$\frac{e}{2m_0 c} = \beta_e = (\text{magnéton de Bohr électronique}).$$

Si l'on considère E, on a :

$$E = \beta_e M_L \hbar H_0$$

où M_L représente la projection de $\vec{M}$ sur l'axe z.

La règle de quantification sur M_L implique l'existence de $(2L + 1)$ valeurs possibles de l'énergie.

II.B.2.b. Moment magnétique nucléaire.

Il provient de la rotation du noyau sur lui-même.

A ce mouvement correspond le moment cinétique $\vec{I}$. Sa relation avec le moment magnétique est

$$\vec{\mu}_N = g_N \beta_N \vec{I}$$

$$\beta_N \text{ magnéton nucléaire} = \frac{e\hbar}{2Mc}$$

g facteur de Landé

Pour E on a par analogie :

$$E = - g_N \beta_N I_z H_0$$

II.B.2.c. Moment magnétique de spin électronique.

Il est associé à la rotation de l'électron sur lui-même. Le moment cinétique correspondant est représenté par $\vec{S}$. Les relations entre $\vec{\mu}_e$ et $\vec{S}$ sont analogues à celles entre $\vec{\mu}_N$ et $\vec{I}$

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad *$$

$$\beta_e \text{ magnéton de Bohr} = \frac{e\hbar}{2m_0 c}$$

et l'énergie devient

$$E = +g_e \beta_e S_z H_0$$

* Par convention, on met un signe négatif pour tenir compte de la charge négative de l'électron.

II.B.3. Hamiltonien de spin.

Nous allons considérer le cas de l'interaction d'un électron avec un noyau dans un champ magnétique H_0

$$\mathcal{H} = g_e \beta_e H_0 S + S I - g_N \beta_N H_0 I + I I$$

Le premier terme représente l'énergie d'interaction du moment magnétique électronique avec le champ magnétique (terme dû à l'effet Zeemann électronique). Le deuxième rend compte de l'interaction entre l'électron et le noyau. Le troisième est le terme dû à l'effet Zeemann nucléaire et le quatrième tient compte de l'interaction quadripolaire (pour les spins nucléaires ≥ 1).

Structure hyperfine.

II.B.3.a. Couplage anisotrope.

Le couplage hyperfin anisotrope est dû à l'interaction du type dipôle-dipôle entre le spin S de l'électron et le spin nucléaire I du noyau responsable du couplage

$$\mathcal{H}'' = -g\beta\gamma \frac{S \cdot I}{r^3} - \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5}$$

Il est toujours possible de trouver un repère XYZ tel que le tenseur $\bar{T}$ du terme $S\bar{T}I$ soit diagonal.

Si T_{xx} , T_{yy} , T_{zz} représentent les valeurs principales et si Tr représente la trace de la matrice correspondante, alors on peut définir les constantes de couplages anisotropes d'après

$$T_{xx} = T_{xx} - \frac{Tr}{3}$$

$$T_{yy} = T_{yy} - \frac{Tr}{3}$$

$$T_{zz} = T_{zz} - \frac{Tr}{3}$$

La trace du tenseur $\bar{T}$ est nulle, par conséquent le couplage dipôle-dipôle ne se manifeste pas en milieu fluide.

II.B.3.b. Couplage isotrope.

L'hamiltonien rendant compte de l'interaction hyper-

fine isotrope est de la forme :

$$\mathcal{A}' = \left(\frac{8}{3} \pi g \beta \gamma \right) \Psi_{(0)}^2 \vec{S} \cdot \vec{I}$$

L'expression ci-dessus ne sera différente de zéro que si la densité de probabilité de trouver l'électron au niveau du noyau n'est pas nulle (interaction de contact de Fermi /25/). Dans un mécanisme direct, seuls les électrons "s" contribueront donc à l'interaction hyperfine isotrope. Cette constante de couplage isotrope se note généralement

$$a = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_N \beta_N \Psi_{(0)}^2$$

et est égale au tiers de la trace du tenseur $\vec{T}$.

II.B.3.c. Interaction quadripolaire.

C'est le produit du moment quadripolaire nucléaire par le gradient de champ électrique dû à tous les électrons environnants. Dans l'expression $\vec{I} \vec{P} \vec{I}$, $\vec{P}$ est un tenseur de trace nulle et sa valeur s'écrit :

$$\vec{P} = \frac{3eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$$

$\frac{\partial^2 V}{\partial Z^2}$ = gradient de champ électrique au niveau du noyau

Q moment quadripolaire nucléaire.

$\vec{P}$ étant de trace nulle, l'interaction quadripolaire disparaît également dans des milieux fluides.

II.B.4. Facteur de Landé (1923) /26/.

Pour un atome isolé g est donné par la relation suivante :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2 J(J+1)}$$

S = moment magnétique de spin

L = moment magnétique orbital

J = moment magnétique résultant, avec $J = L + S$

Dans le cas où le magnétisme est purement dû au spin ($L=0$), on obtient $g = 2$ pour la valeur $S = 1/2$. Pour l'électron libre, la valeur expérimentale est de $g = 2,0023$. La différence provient d'une correction relativiste.

Dans des molécules, le moment orbital est presque entièrement bloqué : le facteur g est alors proche de celui de l'électron libre. Toutefois, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, il peut s'écarter de cette dernière valeur, surtout si le radical contient des atomes lourds.

II.C. Spectres RPE de radicaux organiques.

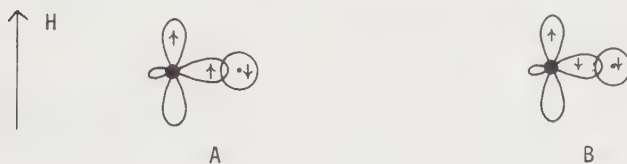
II.C.1. Couplage hyperfin avec le proton.

La présence d'hydrogène dans presque toutes les molécules organiques a pour conséquence que les spectres RPE des radicaux montrent souvent un couplage avec un ou plusieurs protons. Cependant, le couplage électron-proton peut se faire par deux mécanismes différents suivant le radical formé.

II.C.1.a. Radical type " π ".

II.C.1.a.1. Protons en α .

Dans les radicaux organiques, le radical est souvent formé par rupture d'une liaison C-H et l'électron reste localisé dans une orbitale $2p_z$ du carbone, perpendiculaire au plan contenant les 3 liaisons. Cette orbitale est du type " π " (anti-symétrique par rapport au plan nodal). Le couplage avec le proton situé dans le plan se fait par l'intermédiaire du mécanisme de polarisation de spin /27/.



La configuration A est énergétiquement plus favorable (à cause de la règle de Hund et du principe de Pauli); et un électron dans une orbitale " π " du carbone induit une densité de spin négative au niveau du proton /28/.

Un calcul théorique montre qu'un électron " π " induit une densité de spin négative de $-0,05$ dans l'orbitale $1s$ de l'hydrogène; ce qui donne une valeur de $-0,05.500 = -25$ G. Cette valeur est en bon accord avec celle trouvée expérimentalement pour le couplage d'un proton dans le radical méthyle ($-23,0$ G) /29/.

Puisque la constante de couplage dans un radical type " π " est proportionnelle à la densité de spin au niveau du noyau considéré, McConnell /30/ a proposé la relation suivante :

$$a = Q\rho_i$$

a constante de couplage

Q facteur de proportionnalité compris entre -20 et -30 G

ρ_i densité de spin sur l'atome i considéré.

Cette relation a été maintes fois vérifiée dans le cas des systèmes aromatiques. Le signe négatif de Q provient du mécanisme de polarisation de spin (schéma A). En conséquence, le signe de "a" sera négatif; ce fait a été démontré expérimentalement dans le cas du radical $\text{COOH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ piégé dans un monocristal d'acide malonique irradié aux rayons X /31/.

II.C.1.a.2. Hyperconjugaison (protons en β).

Nous prenons comme exemple le cas du radical éthyle. La valeur de la constante de couplage du CH_3 est d'environ 27 G, soit légèrement plus forte que celle des protons du $\dot{\text{C}}\text{H}_2$. Ceci ne peut s'expliquer que si l'on fait intervenir un couplage direct entre les hydrogènes du méthyle et l'électron dans l'orbitale " π ". Par le phénomène d'hyperconjugaison, on peut trouver une combinaison d'orbitales atomiques 1s qui ait la même symétrie que l'orbitale " π ". De ce fait, l'électron peut pénétrer directement dans l'orbitale 1s de l'hydrogène. Cela implique que la constante de couplage du proton β doit être positive; le signe a, en effet, été confirmé par RMN /32/. Dans le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$, le groupe méthyle peut tourner librement autour de la liaison C-C; la constante de couplage a_{H}^{β} est la moyenne du couplage des protons. Si cette rotation est empêchée, les trois protons deviennent inéquivalents et la constante est donnée par :

$$a_{\text{H}}^{\beta} = \rho_{\alpha} (A \cos^2 \Theta + B)$$

où ρ_α est la densité de spin sur le carbone α ; θ est l'angle entre l'orbitale $2p_z$ du carbone et le plan contenant la liaison C-H du proton considéré; A et B sont des constantes.

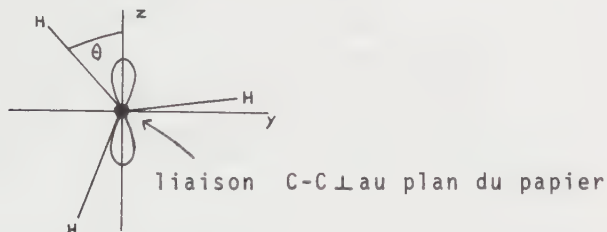


Fig.II-1. Orientation des atomes d'hydrogène du $-\text{CH}_3$ dans un radical du type $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$.

II.C.1.b. Radical type " σ ".

L'électron non apparié sera dans ce cas localisé dans une orbitale " σ ". Celle-ci peut avoir un caractère s plus ou moins prononcé. Par suite de l'interaction directe (densité de spin positive) entre le proton et l'électron non apparié, appartenant à une orbitale sp^n , le signe de la constante de couplage sera positif. Un exemple est donné par le radical formyle $\text{H}\dot{\text{C}}=\text{O}$, où la constante de couplage du proton est de (+) 137 G /33/.

Pour un radical plan tel que le méthyle, le couplage isotrope du C^{13} serait à première vue nul. La valeur expérimentale de (+) 38,5 G provient d'une polarisation de spin dans les orbitales atomiques du carbone. Si ce radical devenait pyramidal, l'orbitale contenant l'électron libre prendrait un caractère s et ainsi, le couplage C^{13} augmenterait. Ceci est vraisemblablement l'explication de l'augmentation progressive du couplage $a_{\text{C}^{13}}$ dans la série allant de $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ (38,5 G) à $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ (271,6 G) /34/.

II.C.2. Tenseur g.

Il provient de l'interaction électron-champ magnétique et se fait par l'intermédiaire des moments magnétiques de spin et des moments magnétiques orbitaux. A cause de leur symétrie peu élevée, les radicaux organiques doivent avoir une valeur de $\langle g \rangle$ voisine de celle de g_0 (électron libre). Dans ce cas, la différence de valeur g_{zz} pour une direction du tenseur est donnée par : /35/

$$\Delta g_{zz} = 2 \sum_{n \neq p} \frac{\Delta_k \langle \chi_k^p | \ell_k^z | \chi_k^n \rangle \sum_k \xi_k \langle \chi_k^n | \ell_k^z | \chi_k^p \rangle}{\epsilon_p - \epsilon_n}$$

χ_k = orbitale atomique de l'atome K

ξ = couplage spin-orbital

ℓ = moment angulaire de l'électron

$\epsilon_p - \epsilon_n$ sont les énergies relatives aux orbitales

Mc Connel et Robertson /36/ ont montré que ces variations pouvaient être expliquées qualitativement en termes d'interaction spin-orbite qui mélangent l'état fondamental avec les états σ et π excités.

Pour un radical aromatique plan, de symétrie axiale, les directions du champ par rapport au plan de la molécule permettent de définir un $g_{\parallel}$ et un $g_{\perp}$. Le premier est influencé par la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$, cette dernière est peu importante et $g_{\parallel} \approx g_0$.

Le passage $\pi \xrightarrow{\Delta E_1} \sigma^*$ réduit $g_{\perp}$ d'une valeur $2\xi/\Delta E_1$ (avec $\xi = 28 \text{ cm}^{-1}$ pour l'atome de carbone). Par contre l'excitation $\sigma \xrightarrow{\Delta E_2} \pi$ augmente $g_{\perp}$ de $2\xi/\Delta E_2$. Généralement, la valeur moyenne $\langle g \rangle$ sera, dans le cas de radicaux organiques, supérieure à $g_0 = 2,0023$.

III. PARTIE EXPERIMENTALE.

III.A. Appareillage et substances.

III.A.1. Appareil RPE.

Tous les spectres ont été obtenus à l'aide d'un appareil J.E.O.L. ME 1X, travaillant en bande X ($\lambda \approx 3$ cm). Ce spectromètre est équipé d'une modulation de 100 kHz /37/. Le balayage du spectre se fait en champ magnétique; la vitesse de balayage varie suivant l'échantillon observé.

Le calibrage de l'échelle (en Gauss) se fait à l'aide d'un "N.M.R. Marker". Pour chaque radical, la valeur du facteur g se calcule à partir de la formule suivante : /13/

$$g = g_0 \pm \Delta g$$
$$\Delta g = \frac{\Delta H}{H} g_0$$

où g_0 est la valeur de la référence, dans notre cas le Diphényl-Picryl-Hydrazyle (DPPH) avec $g_0 = 2,0036$; H est la valeur du champ de résonance pour l'échantillon considéré; ΔH est, aux effets de second ordre près, donné directement sur le spectre par l'écart entre le pic du DPPH et le centre du spectre du radical obtenu. Selon leurs positions relatives, la valeur Δg trouvée devra être ajoutée ou retranchée à 2,0036 pour obtenir la valeur de g. La précision de la mesure est de $\pm 0,0001$.

III.A.2. Température variable.

L'appareil J.E.O.L. ME 1X peut être équipé d'un acces-

soire de température variable. Le refroidissement est obtenu par vaporisation d'azote liquide contenu dans un Dewar métallique. En agissant sur le débit d'azote ainsi vaporisé, on obtient des températures pouvant descendre jusqu'à -160°C . (Notre domaine de travail s'étend de 0 à -100°C). La température est réglée par un thermocouple et la précision, une fois l'équilibre atteint, est de l'ordre de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Le choix de la température est dicté par la substance étudiée. On peut dire, d'une façon générale, que le meilleur rapport signal sur bruit est obtenu à la température la plus basse, sans toutefois que l'échantillon se solidifie /19/. En effet, dans ces conditions, la stabilité du radical est maximale et son observation sur une période assez longue (30 min.) est possible.

III.A.3. Source UV. /38/

Au début de ce travail, nous avions une lampe à mercure haute pression General Electric type AH6 de 1 kW de puissance, à refroidissement à eau. A la suite de nombreux ennuis de fonctionnement (bris de lampes), nous avons utilisé des lampes à mercure haute pression refroidies à air; d'abord une Osram 1000W/4, puis une Osram 500W/2. Toutes ces lampes sont dites à "source ponctuelle".

La lampe est contenue dans une enceinte en aluminium, la lumière est ensuite focalisée à l'aide de deux lentilles de quartz de 10 cm. de diamètre directement sur le tube de quartz contenant la solution à photolyser.(Fig.III-1.)

III.A.4. Emploi de l'ordinateur.

Pour faciliter le dépouillement des spectres et confirmer les valeurs des constantes de couplage assignées aux dif-

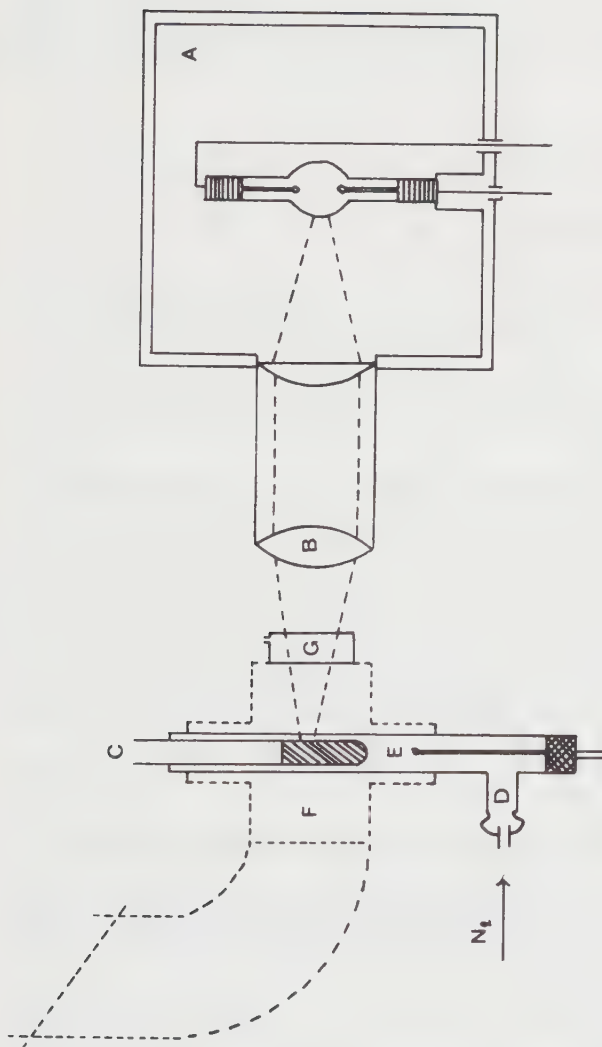


Fig.III-1. Schéma de l'appareillage utilisé :

- | | | | |
|---|----------------------------|---|---|
| A | Enceinte + lampe à Hg | E | Thermocouple |
| B | Lentilles de quartz | F | Cavité résonnante |
| C | Tube contenant la solution | G | Filtre contenant une solution absorbant dans la région Vis.-IR. |
| D | Dewar de quartz | | |

férents noyaux d'un radical, nous avons à disposition un ordinateur DIGITAL PDP 8L permettant la simulation des spectres obtenus.

Dans le cas de la superposition de deux spectres, nous avons utilisé l'ordinateur CDC 3800 avec un programme obtenu auprès du "Quantum Chemistry Program Exchange" (QCPE 160)/39/.

III.A.5. Substances utilisées.

III.A.5.a. Remarques générales.

Les deux initiateurs de réaction ont été achetés dans le commerce : le di-t-butyl-peroxyde est un produit Fluka et le triéthyl-silane provient de chez K & K Laboratories. Ces deux substances ont été utilisées sans purification supplémentaire.

En ce qui concerne les substrats de la réaction, le critère de pureté est déterminant pour l'obtention de bons spectres; en effet, la présence dans la solution de restes de produits provenant de la synthèse, diminue la concentration du radical désiré au profit de réactions radicalaires secondaires parasites /40/. De plus, ces produits peuvent se décomposer, polymériser et perturber complètement l'état physique de l'échantillon.

III.A.5.b. Liste des substances obtenues commercialement.

Elles étaient distillées avant leur utilisation. Nous en donnons la liste selon l'ordre d'apparition dans les résultats expérimentaux.

chlorométhylméthylsulfure, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$, Fluka

tétrahydrothiopyranne, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$, Aldrich

- 1,1-diméthoxyméthane, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$, Fluka
- 1,1-diéthoxyméthane, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, Fluka
- 1,3-dioxolanne, $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$, Fluka
- 1,3-dioxanne, $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, Fluka
- 1,3-dioxocanne, $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, BASF *
- 1,3-dithianne, $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, Fluka
- 1,1-dichlorométhylméthyléther, $\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$, Fluka
- 1,1'-dichlorométhylméthyléther, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$, Fluka
- m-F- $\alpha\alpha\alpha$ -trichloranisole, m-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCCl}_3$ **
- 2-méthoxy-acide acétique, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$, Fluka
- 1-chloro, 2-méthoxy-acide acétique, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COCl}$, Fluka
- 2-méthoxy-acide acétique méthyl-ester, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$, Fluka
- 2-éthoxy-acide acétique, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$, Fluka
- 2-méthoxy-acide acétique éthyl-ester, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
Fluka
- allyl-phényl-éther, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, Aldrich
- allyl-phényl-sulfure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, Aldrich
- 1-brome acétate d'éthyle, $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, Fluka
- 4,5-dichloro-1,3-dioxolanne-2-one, OCOOCHClCHCl , Fluka

* Nous remercions ici la maison BASF qui nous a envoyé ce produit à titre gracieux.

** Ce produit a été synthétisé dans les laboratoires du Professeur E.T. Mc Bee que nous remercions également.

III.A.5.c. Substances synthétisées au laboratoire.

Nous en donnons la liste et une brève description de la méthode de synthèse utilisée.

Leur composition et leur pureté ont été contrôlées par RMN (appareil 60 MHz) et par spectrométrie de masse.

Pour les substances synthétisées en petite quantité, on a utilisé la chromatographie gazeuse semi-préparative comme moyen de purification. Pour les autres, une distillation sur colonne Vigreux s'est avérée suffisante.

4-t-butyl-tétrahydropyranne : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$

il a été synthétisé en faisant réagir du 1,5-dibromo-3-t-butylpentane avec du ZnO et H₂O; la synthèse est analogue à une de celle décrite pour le tétrahydropyranne /41/. Le 1,5-dibromo-3-t-butylpentane est un produit intermédiaire obtenu lors de la synthèse du 4-t-butyl-tétrahydrothiopyranne.

4-t-butyl-tétrahydrothiopyranne : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$

il a été synthétisé à partir de 4-t-butylpyridine, selon la méthode de C.R. Johnson /42/.

1,3-dioxépane : $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

on l'obtient par condensation de formaldéhyde et de 1,4-butanediol en présence d'acide phosphorique comme catalyseur /43/.

1,3-benzodioxole : $\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$

le produit a été obtenu par réduction du pipéronal (Fluka), à l'aide de palladium (10% sur carbone) /44/.

1,1-méthylthio-méthane : $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$

il a été préparé par condensation d'une solution aqueuse de formaldéhyde avec du méthyl-mercaptan en présence d'acide chlorhydrique gazeux /45/.

1,3-dithiolanne : $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

il a été préparé par condensation de bromure de méthylène avec du dithioéthylèneglycol en milieu éthanolate de sodium /46/.

α -méthoxy-thioanisole : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{OCH}_3$

il a été obtenu par condensation de thiophénol avec du chlorométhylméthyléther en milieu éthanolate de sodium /47/.

1,1-thioéthoxy-méthoxy-méthane : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{OCH}_3$

il a été préparé par condensation de thioéthanol et de chlorométhylméthyléther en milieu éthanol-soude caustique /48/.

1,3-oxathiolanne : $\text{OCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

il a été préparé par condensation de formaldéhyde et de 1,2-mercaptoéthanol, en présence d'acide p-toluène-sulfonique comme catalyseur /49/.

1,3-oxathiane : $\text{OCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

il a été préparé selon la même méthode que le précédent, mais en utilisant du 1,3-mercaptopropanol. Ce dernier est obtenu par réduction d'acide 3-mercapto-propionique.

1,1-dichlorométhyléthyléther : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCl}_2$

il a été préparé en faisant réagir du formate d'éthyle avec du 1,1-dichlorométhylméthyléther en présence de chlorure mercurique /50/.

1,1-dichlorométhylphényléther : $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCHCl}_2$

on utilise le même procédé que dans le cas précédent en remplaçant le formate d'éthyle par du formate de phényle. Ce dernier a été préparé à partir d'un mélange d'acide formique et de phénol, en présence d'anhidride acétique /51/.

2-phénylthio-acétate d'éthyle : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

il a été préparé par condensation de thiophénol et de 2-chloracétate d'éthyle en milieu éthanolate de sodium /52/.

III.A.6. Mode opératoire.

Pour la méthode A (arrachement direct d'un proton, p.7) on mélange dans un tube de quartz une quantité égale de di-
t-butyl-peroxyde et de substance, typiquement 50 μ l de chaque.

Dans le cas B (emploi du triéthyl-silane, p.8) on utilisera un mélange 1:1:1 en volume, 35 μ l de chacun des composants.

Ce tube est dégazé par barbotage d'argon à l'intérieur de la solution pendant une demi-heure, ceci permet d'une part de chasser l'oxygène dissous dans la solution (sa présence diminue la finesse des raies) et d'autre part d'obtenir une solution bien homogène.

Le choix du diamètre du tube de quartz dépend de la substance utilisée, il varie de 2,7 à 3,5 mm de diamètre intérieur. En effet, la constante diélectrique de la solution influe sur le facteur de réponse Q de la cavité "résonnante". Plus la constante diélectrique de la solution est grande, plus le facteur est abaissé; cette diminution est, pour une solution donnée, proportionnelle au volume introduit dans la cavité. Pour des solutions de forte constante diélectrique, (H_2O , H_2SO_4 , C_6H_6 , $(CH_3)_2CO$) nous avons intérêt à travailler avec des tubes très minces (à la limite un capillaire); mais, dans ce cas, la quantité de solution exposée à l'irradiation UV est trop faible et la concentration de radicaux créés par photolyse n'est plus suffisante pour être détectée.

Une fois le tube placé dans la cavité du spectromètre, on stabilise la température à une valeur légèrement supérieure à celle du point de congélation et on accorde la cavité "résonnante". On peut alors exposer la solution à l'irradiation UV.

Toutes les conditions, à savoir largeur de balayage, temps de balayage, largeur de modulation, température, pro-

portions du mélange, seront variées en fonction des premiers résultats obtenus. Ceci nous permettra de déterminer, pour une substance donnée, les conditions optimisant la résolution du spectre ainsi que le rapport signal/bruit de fond.

III.B. Résultats expérimentaux.

Dans cette section III.B. nous avons classé les spectres obtenus en fonction de leur appartenance aux différentes classes de composés chimiques. Nous mentionnons la façon dont le radical a été généré à partir de la molécule de départ.

- méthode A : arrachement d'un proton par le radical t-butoxy (voir p. 7)
- méthode B : arrachement d'un atome d'halogène par le radical silyle /52/ (voir p. 8).

Nous indiquons en outre la température, le temps de balayage, le sens de balayage du champ et l'échelle utilisée.

III.B.1. Radicaux possédant 1 hétéroatome de soufre ou d'oxygène.

Au début de notre travail, quelques éthers linéaires et cycliques avaient déjà été étudiés par RPE, de même qu'un certain nombre de sulfures /53/ /54/ /55/. Nous avons complété ces résultats en y ajoutant notamment ceux du 4-t-butyl-tétrahydropyranne, du tétrahydrothiopyranne et du 4-t-butyl-tétrahydrothiopyranne.

chlorométhylméthylsulfure : $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$

- Méthode B - Dans ce cas, le radical $\text{CH}_3\dot{\text{S}}\text{CH}_2$ est formé spécifiquement. Il avait déjà été obtenu par arrachement di-

rect d'un proton à -140°C en solution dans l'éthane /56/.

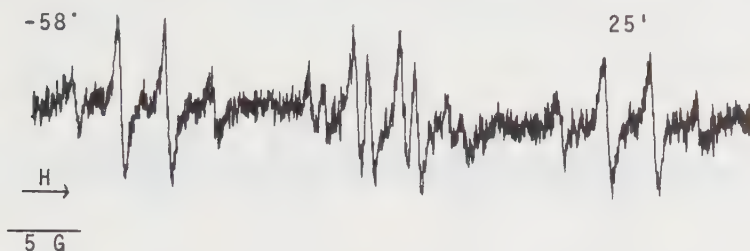


Fig. III-2. Spectre du radical $\text{CH}_3\dot{\text{S}}\text{CH}_2$

En élevant la température, la stabilité du radical décroît rapidement et nous n'avons pas pu observer la température correspondant à une rotation libre de la liaison C-S.

4-t-butyl-tétrahydropyranne : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3$

- Méthode A -



Fig. III-3. Spectre du radical $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_3$

On obtient 16 raies d'égale intensité provenant du couplage avec quatre protons différents (Tableau III-1.). La solution est stable pendant 1 heure environ; toutefois, le rapport signal/bruit de fond est faible. A -30°C , le spectre a perdu la moitié de son intensité; à -75°C , les raies deviennent plus larges et plus faibles; ceci, parce que la solution commence à avoir la consistance d'un verre. Si l'on fait le même spectre à -90°C en ajoutant à la solution un peu d'isooctane dans le but de garder sa fluidité, nous obtenons un spectre semblable à celui de la figure III-3.

tétrahydrothiopyranne : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$

- Méthode A -



Fig. III-4. Spectre du radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HS}$

On distingue quatre groupes identiques correspondant au couplage avec deux protons différents. Chaque groupe est composé d'un triplet de triplet; cette structure est due à deux protons de constante de couplage différente. La variation de la température affecte le spectre dans son intensité, mais pas dans sa forme. Le point de congélation du tétrahydrothiopyranne est de 5°C , il ne nous a pas été possible d'abaisser notablement cette valeur, car l'addition d'isooctane ne permet plus d'obtenir une concentration radicalaire suffisante.

La simulation sur ordinateur PDP nous permet de confirmer les valeurs de la constante de couplage attribuées aux différents protons :



Fig. III-5. Spectre du radical $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HS}$
simulé sur ordinateur.

4-t-butyl-tétrahydrothiopyranne : $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$

- Méthode A -

-30°

25'



Fig. III-6. Spectre du radical $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$

La température modifie l'aspect du spectre et on obtient

-40°

25'

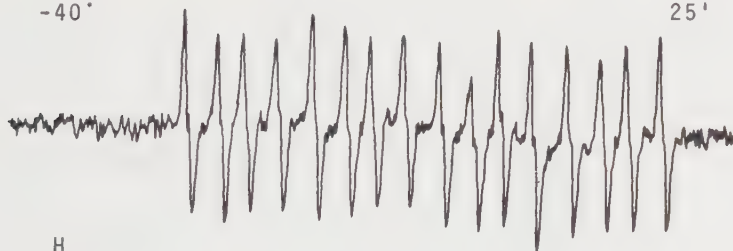


Fig. III-7. Spectre du radical $\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$

Pour les deux températures, le spectre montre des constantes de couplage a_H dues à un nombre de protons différent : 5 protons à -30°C et 4 protons à -40°C. Cette différence provient de l'élargissement de la raie lorsqu'on abaisse la température; élargissement qui ne permet plus de voir la constante la plus faible. On ne constate pas d'autres effets en faisant varier fortement la température. La solution possède une stabilité moyenne (3 à 4 spectres de 10 min.).

La table III-1 donne le résumé des valeurs des constantes de couplage. Les valeurs entre parenthèses donnent, dans

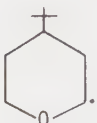
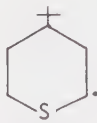
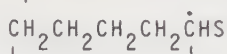
Radical	Constante de couplage hyperfin du proton (G)*				g	Réf.
	α	β	γ	α'		
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CH}_3$	17,24	-	-	2,04	-	/53,54/
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{-S-CH}_3$	17,1	-	-	3,3	-	/55,56,57/
	13,6	28,06 (2)	0,76	1,90	2,0032	/53,58/
	16,07	[24,41] (2) 48,8 (1)	0,69	0,76	-	/53,59/
	16,4	41,2 (1) 6,8 (1)	-	2,9 (1)	2,0033	
	16,9	[26,1] (2) 52,2 (1)	0,8	2,2	-	/54/
	17,5	[22,5] (2) 45,0 (1)	0,7	2,5	-	/57/
	17,5	35,5 (1) 9,5 (1)	-	4,5 (1) 0,5 (1)	2,0043	/57/
* Convention : $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-X-CH}_2$ $\gamma \quad \beta \quad \alpha \quad \alpha'$						

Tableau III-1. Valeurs des constantes de couplage obtenues pour les radicaux de la série des éthers et thio-éthers.

le cas du couplage en β le nombre de protons responsables du spectre. Avec les données entre [], on peut reconstruire le spectre qu'on aurait obtenu si, à la suite d'une inversion rapide, les deux protons en β étaient devenus équivalents. Nous donnons l'exemple du tétrahydrothiopyranne simulé sur ordinateur : (PDP 8L)



Fig. III-8. Spectre simulé du radical



Par rapport au spectre de la fig. III-5., on a deux groupes supplémentaires dus au couplage des deux protons β .

III.B.2. Radicaux possédant 2 hétéroatomes.

III.B.2.a. Diéthers linéaires et cycliques.

1,1-diméthoxyméthane : $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$

- Méthode A -



Fig. III-9. Spectre des radicaux



On obtient deux spectres distincts : 1 triplet et 1 doublet. La stabilité de la solution est grande. La variation de la température n'affecte pratiquement pas le doublet dû au radical $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_3$, mais par contre les raies du triplet provenant du radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ commencent à s'élargir lorsque l'on abaisse la température en dessous de -40°C et l'intensité du spectre diminue. Les deux radicaux se comportent donc de façon indépendante. Les petites raies de chacun des groupes sont données par six protons dans le cas du doublet et par un $-\text{CH}_2-$ pour le triplet.

1,1-diéthoxyméthane : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

- Méthode A -

-40°

10'



Fig. III-10. Spectre des radicaux



Toutes les observations faites dans le cas précédent peuvent être répétées ici pour les deux radicaux obtenus. Les raies extérieures du deuxième radical sont hors de l'échelle choisie.

1,3-dioxolanne : $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$

- Méthode A -



Fig. III-11. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2$

On voit un doublet séparé par 21,7 G dû au proton attaché sur le carbone 2. Sur le spectre, le groupe de droite est légèrement plus grand que celui de gauche. Ceci provient du temps d'exposition supérieur, la concentration du radical a augmenté au cours du balayage.

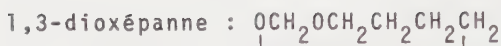
1,3-dioxanne : $\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

- Méthode A -



Fig. III-12. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

La constante de couplage du proton situé entre les deux oxygènes n'est pas visible. En balayant sur une échelle plus faible, on voit apparaître la constante due aux quatre protons situés sur les carbones C_4 et C_6 .



- Méthode A -



Fig. III-13. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

On a un spectre de même allure générale que pour le 1,3-dioxolanne, mais l'écart (en Gauss) entre les deux groupes principaux est beaucoup plus faible.



- Méthode A -

On obtient à -60°C le radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$. Son spectre est semblable à celui du 1,3-dioxanne. La constante de couplage des protons situés sur les carbones C_4 et C_6 est, dans ce cas, plus élevée (0,5 G au lieu de 0,2 G pour le 1,3-dioxanne).



- Méthode A -

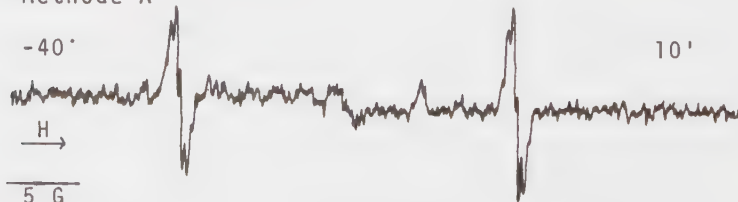
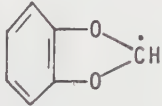


Fig. III-14. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HOC}_6\text{H}_4$

Radical	a_H^α	$a_{OCH(n)}^*$	a_H^β	g
$\begin{array}{c} CH_3-O \\ \quad \diagup \\ \quad \dot{C}H \\ \quad \diagdown \\ CH_3-O \end{array}$	11,7	0,8 (6) *	—	2,0030
$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-O \\ \quad \diagup \\ \quad \dot{C}H \\ \quad \diagdown \\ CH_3-CH_2-O \end{array}$	11,3	0,8 (4)	—	2,0032
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ (CH_2)_5 \quad \dot{C}H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	0,0	0,5 (4)	—	2,0030
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ (CH_2)_4 \quad \dot{C}H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	3,7	0,2 (4)	—	2,0030
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ (CH_2)_3 \quad \dot{C}H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	0,0	0,2 (4)	—	2,0030
$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ (CH_2)_2 \quad \dot{C}H \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	21,7	1,4 (4)	—	2,0034
	23,6	0,32	—	2,0033
$CH_3O-CH_2-\dot{O}CH_2$	17,6 (2)	0,8 (2)	—	2,0033
$C_2H_5OCH_2-\dot{O}CH-CH_3$	14,3 (1)	0,6 (2)	21,8 (3)	2,0032

* Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de protons responsables du petit couplage.

Tableau III-2. Valeurs des constantes de couplage (G) pour les radicaux obtenus à partir de diéthers.

On a un doublet correspondant au couplage avec un proton. Le pic de droite est toujours plus intense que celui de gauche, même après un long temps d'irradiation. Il se produit dans la solution un lent jaunissement, mais le radical formé est remarquablement stable.

Le détail du motif à haut champ est donné ci-dessous :



Ce petit couplage provient des protons situés sur le cycle benzénique.

Le tableau récapitulatif des valeurs obtenues pour les radicaux de la série des diéthers est donné en page 39.

III.B.2.b. Disulfures linéaires et cycliques.

La constante de couplage principale est donnée, comme dans les diéthers, par le proton attaché au carbone situé entre les deux soufres.

1,1-méthylthio-méthane : $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$

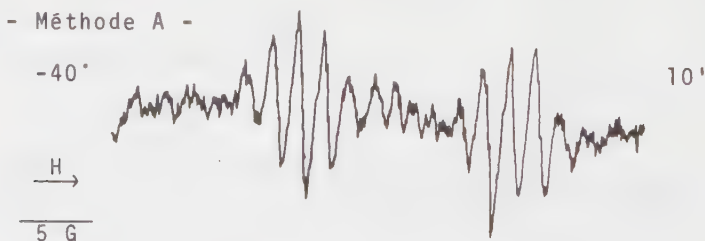


Fig. III-15. Spectre du radical $\text{CH}_3\dot{\text{S}}\text{CHSCH}_3$

Par comparaison avec son homologue oxygéné, le radical $\text{CH}_3\dot{\text{S}}\text{CH}-\text{SCH}_3$ est beaucoup moins stable. On remarque que le deuxième groupe du doublet n'a plus la régularité du premier. Une fois exposée aux rayons UV, la solution jaunit rapidement et il faut la changer après chaque passage. On constate aussi la présence du radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SCH}_2\text{SCH}_3$, mais en quantité beaucoup plus faible que dans l'analogue oxygéné. Le spectre est toutefois suffisamment bon pour être interprété sans ambiguïté.

1,3-dithiolanne : $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

- Méthode A -

-40°

10'



Fig. III-16. Spectre du radical $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

La solution jaunit après une demi-heure d'exposition aux UV et doit être changée. Le deuxième groupe du doublet est déjà moins intense après 7 min. d'irradiation UV. Toutefois, le spectre présente un bon rapport signal/bruit de fond.

1,3 -dithiane : $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Le radical correspondant a été obtenu par photolyse d'une solution de 1,3-dithiane 50 % poids dans de l'hexaméthylèneoxyde.

- Méthode A -

-20°

10'

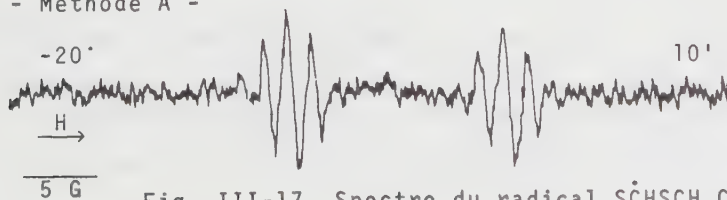


Fig. III-17. Spectre du radical $\text{SCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

En dessous de -20°C , la solution prend en masse et la concentration du radical décroît rapidement.

III.B.2.c. Radicaux possédant un atome d'oxygène et un atome de soufre.

-méthoxy-thioanisole : $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\text{OCH}_3$

- Méthode A -

-40°

10'

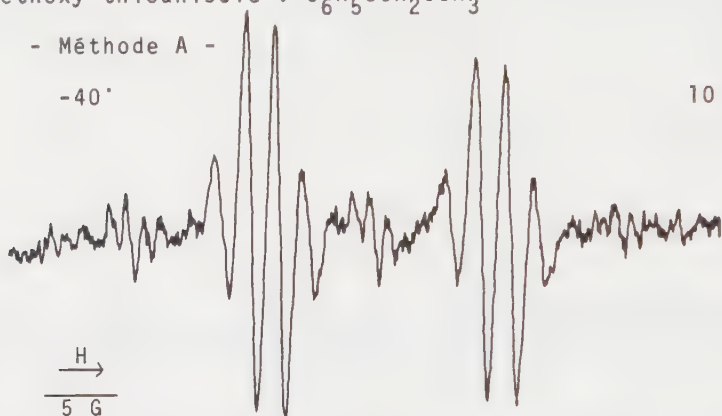


Fig. III-18. Spectre des radicaux



Le radical est bien visible, mais sa concentration décroît rapidement; le deuxième groupe du doublet est déjà plus faible que le premier. En plus du radical $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{S}}\text{CHOCH}_3$ responsable du doublet, on constate la présence, en concentration beaucoup plus faible, du radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_2\dot{\text{O}}\text{CH}_2$.

L'abaissement de la température provoque une diminution de concentration des deux radicaux.

1,1-thioéthoxy-méthoxy-méthane : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{OCH}_3$

- Méthode A -

On obtient à -40°C les deux radicaux suivants : $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{S}}\text{CHOCH}_3$ et $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HSCH}_2\text{OCH}_3$. Le radical correspondant à l'arrachement d'un proton du groupe méthoxy n'est pas observé. La solution n'est pas très stable et doit être changée après chaque spectre.

Radical	a_H^α	$a_{SCH(n)}^*$	a_H^β	g
$\begin{array}{c} CH_3-S-\dot{C}H \\ \\ CH_3-S-\dot{C}H \end{array}$	14,8	1,8 (6)	—	2,0051
$\begin{array}{c} S-\dot{C}H \\ \\ (CH_2)_3-S-\dot{C}H \end{array}$	15,2	1,5 (4)	—	2,0054
$\begin{array}{c} S-\dot{C}H \\ \\ (CH_2)_2-S-\dot{C}H \end{array}$	13,5	1,3 (4)	—	2,0050
$\begin{array}{c} C_6H_5-S-\dot{C}H \\ \\ CH_3-O-\dot{C}H \end{array}$	16,0	2,0 (3)	—	2,0034
$\begin{array}{c} C_2H_5-S-\dot{C}H \\ \\ CH_3-O-\dot{C}H \end{array}$	15,4	1,6 (5)	—	2,0036
$\begin{array}{c} S-\dot{C}H \\ \\ (CH_2)_3-O-\dot{C}H \end{array}$	14,4	1,0 (4)	—	2,0039
$\begin{array}{c} S-\dot{C}H \\ \\ (CH_2)_2-O-\dot{C}H \end{array}$	5,1	1,1 (4)	—	2,0041
$CH_3\dot{C}HSCH_2OCH_3$	17,5 (1)	0,8 (2)	20,9 (3)	2,0040
$C_6H_5SCH_2O\dot{C}H_2$	17,2 (2)	1,2 (2)	—	2,0036

* Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de protons responsables du petit couplage.

Tableau III-3. Valeurs des constantes de couplage (G) pour les radicaux obtenus à partir de disulfures et d'éthers-thioéthers.

1,3-oxathiolanne : $\text{OCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2$

- Méthode A -

-40°

10'

$\xrightarrow{\text{H}}$
2 G

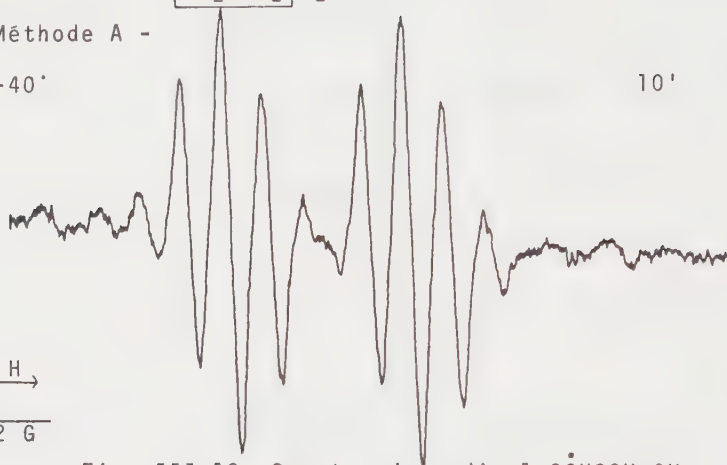


Fig. III-19. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HSCH}_2\text{CH}_2$

Le rapport signal/bruit de fond est particulièrement bon; cependant, la solution jaunit lentement sous l'action du rayonnement UV.

1,3-oxathiane : $\text{OCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

- Méthode A -

-40°

10'

$\xrightarrow{\text{H}}$
5 G



Fig. III-20. Spectre du radical $\text{O}\dot{\text{C}}\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$

Le spectre obtenu est moins bon que le précédent, mais on peut encore bien déterminer les constantes de couplage a_{H}^{α} et $a_{\text{H}}^{\alpha'}$.

III.B.2.d. Radicaux possédant un atome d'oxygène et un ou deux atomes de chlore.

III.B.2.d.1. Type R-O- $\dot{\text{C}}\text{HCl}$.

Les radicaux de cette sorte ont été obtenus par arrachement d'un atome de chlore par le radical triéthylsilyle sur le produit dichloré (méthode B). En effet, l'obtention de ce type de radical par arrachement du proton sur le produit monochloré (ce qui conduirait au même radical) n'a pas donné de résultat. Une fois les radicaux formés, ceux-ci sont assez réactifs et donnent des produits de polymérisation (solide blanc), ce qui oblige à faire souvent de nouvelles solutions.

1,1-dichlorométhylméthyléther : $\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$



Fig. III-21. Spectre du radical $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCl}$

On obtient encore de bons spectres à -100°C ; toutefois, l'intensité des raies diminue et le spectre se déforme. La meilleure concentration est obtenue entre -80 et -90°C . Les raies sont assez larges, ceci provenant de la somme de deux spectres : on peut, en effet, considérer que l'on a dans la solution deux radicaux en abondance inégale : $\text{CH}_3\text{OCHCl}^{35}$ et $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCl}^{37}$.

Cela est confirmé par le spectre simulé sur ordinateur (CDC 3800) :



Fig. III-22. Spectre simulé du radical $\text{CH}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCl}$

1,1 dichlorométhyléthyléther : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCl}_2$

- Méthode B -

On peut faire exactement les mêmes remarques que pour le spectre précédent. Le rapport signal/bruit de fond est cependant moins bon.

1,1'-dichlorométhylméthyléther : $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$

C'est le seul cas où l'on a pu arracher directement un proton sur un produit mono-chloré.

- Méthode A -



Fig. III-23. Spectre du radical $\text{ClCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{HCl}$

Le peu de structure est dû au fait que le proton et le chlore du groupe $\text{RO}-\dot{\text{C}}\text{HCl}$ ont une constante de couplage très voisine. La largeur de la raie est inhabituelle, 2,5 G. Ceci résulte de la présence de l'isotope Cl^{37} et du couplage du groupe $-\text{CH}_2\text{Cl}$ en α' du centre radicalaire.

1,1-dichlorométhylphénylêther : $C_6H_5O\dot{C}HCl_2$

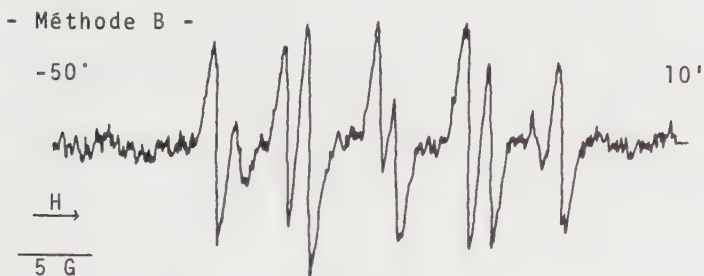


Fig. III-24. Spectre du radical $C_6H_5O\dot{C}HCl$

La solution exposée à l'UV jaunit lentement. La température a peu d'influence sur le spectre et on peut travailler entre $-30^\circ C$ et $-60^\circ C$. La largeur des raies s'explique par la présence du Cl^{37} .

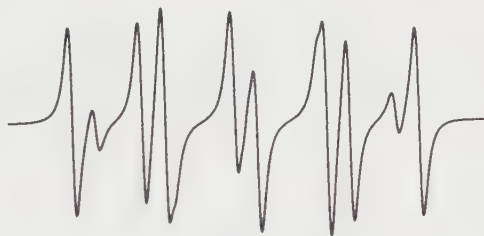


Fig. III-25. Spectre du radical $C_6H_5O\dot{C}HCl$ simulé sur ordinateur (CDC 3800) en tenant compte de la présence des deux isotopes du chlore.

III.B.2.d.2. Type R-O- $\dot{C}Cl_2$.

A partir des produits dichlorés utilisés pour obtenir les radicaux vus au paragraphe III.B.2.d.1., on peut, en arrachant un hydrogène, former des radicaux où l'électron est centré sur un carbone lié à deux chlores et un oxygène : $RO\dot{C}Cl_2$.

1,1-dichlorométhylméthyléther : $\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$

1,1-dichlorométhyléthyléther : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCl}_2$

Les deux spectres ont été faits dans les mêmes conditions.

- Méthode A -

-50°

10'



Fig. III-26. Spectre du radical $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCl}_2$

Le rapport signal/bruit de fond est faible, mais la simplicité du spectre permet l'attribution des constantes de couplage.

Dans ce cas, il n'est pas possible de voir le couplage avec le chlore 37, car l'intensité des raies n'est pas suffisante. La solution exposée à l'irradiation UV jaunit rapidement et on ne peut faire plus d'un spectre par solution.

Toutes ces remarques sont valables pour le radical $\text{CH}_3\text{OCHCl}_2$.

1,1-dichlorométhylphényléther : $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCHCl}_2$

- Méthode A -

-50°

10'

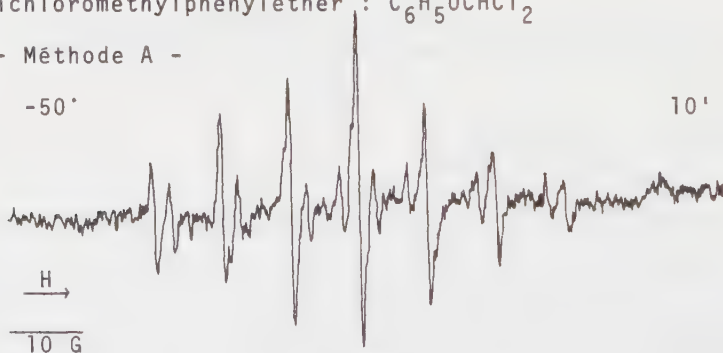


Fig. III-27. Spectre du radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCHCl}_2$

Radical	a_H^α	$a_{Cl^{135}}$	a_{OR}^α	g	Substrat	Méthode de préparation
$CH_3\dot{O}CHCl$	3,1	8,7	1,5	2,0047	CH_3OCHCl_2	B
$CH_3CH_2\dot{O}CHCl$	3,2	8,6	1,2	2,0048	$CH_3CH_2OCHCl_2$	B
$ClCH_2\dot{O}CHCl$	6,6	6,6	0,8	2,0059	$ClCH_2OCH_2Cl$	A
$C_6H_5\dot{O}CHCl$	5,08	6,76	-	2,0051	$C_6H_5OCHCl_2$	B
$CH_3\dot{O}CCl_2$	-	11,4	1,0	2,0063	CH_3OCHCl_2	A *
$CH_3CH_2\dot{O}CCl_2$	-	11,3	1,0	2,0064	$CH_3CH_2OCHCl_2$	A *
$C_6H_5\dot{O}CCl_2$	-	10,0	-	2,0061	$C_6H_5OCHCl_2$	A
$mF-C_6H_4\dot{O}CCl_2$	-	9,6	-	2,0063	$mF-C_6H_4OCCl_3$	B

* Nous n'avons pas observé les radicaux correspondant à l'arrachement d'un proton du groupe méthoxy ou éthoxy.

Tableau III-4. Valeurs des constantes de couplage (g) obtenues pour les radicaux de la série des chloroéthers.

La stabilité du radical décroît rapidement et on remarque sur le spectre que la partie de droite est déjà nettement moins intense que la partie de gauche qui a été irradiée pendant une période plus courte.

La simulation sur ordinateur n'a pu être effectuée, car le programme à disposition ne peut additionner que deux spectres, alors que dans ce cas on a la somme de trois spectres correspondant aux radicaux contenant deux chlores 35, un chlore 35 et un chlore 37 ou deux chlores 37 /60/.

m-F- $\alpha\alpha\alpha$ -trichloranisole : m-F-C₆H₄OCCl₃



Fig. III-28. Spectre du radical m-F-C₆H₄O $\dot{\text{C}}$ Cl₂

L'intensité du spectre est plus faible et le couplage dû au Cl³⁷ est en partie perdu dans le bruit de fond.

III.B.2.e. Radicaux type RX- $\dot{\text{C}}$ H-COOR'

Les conditions d'obtention et d'enregistrement des spectres sont très voisines pour toutes ces substances. Nous donnons comme exemple le spectre obtenu à partir de l'éthoxy-acide acétique.

2-éthoxy-acide acétique : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$

- Méthode A -

-20'

25'



Fig. III-29. Spectre des radicaux



Le doublet de triplet provient du radical (I). Le deuxième groupe est plus intense que le premier; ceci est dû à la présence du radical (II). Dans le cas des acides carboxyliques, on ne voit pas de couplage avec le proton OH, en raison de sa labilité.



Fig. III-30. Spectre simulé sur ordinateur en tenant compte de la présence des deux radicaux.

Le tableau III-5. donne les résultats obtenus pour cette série de radicaux.

R A D I C A L	a_H	a_{CH_2}	a_{CH_3}	g
$CH_3O-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}$	16,9	-	3,0	2,0033
$CH_3O-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow Cl \end{smallmatrix}$	15,7	-	3,0	2,0050
$CH_3O-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OCH_3 \end{smallmatrix}$	17,6	-	$\begin{smallmatrix} 3,0 \\ 1,4 \end{smallmatrix}$	2,0037
$CH_3O-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OCH_2-CH_3 \end{smallmatrix}$	17,6	1,4	3,0	2,0037
$CH_3CH_2O-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix} \quad *$	17,7	2,7	-	2,0042
$C_6H_5S-\dot{C}H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OCH_2-CH_3 \end{smallmatrix}$	15,0	-	-	-
$CH_3\dot{C}HOCH_2COOH$	14,4	1,4	22,0	2,0036

* C'est le seul cas, dans cette série, où l'on a également pu observer le spectre correspondant à l'arrachement d'un proton du groupe éthoxy.

Tableau III-5. Valeurs des constantes de couplage (G) pour les radicaux obtenus à partir des acides carboxyliques substitués.

III.B.2.f. Radicaux type "allyle" substitués $C_6H_5XCH_2CH=CH_2$

X est soit un atome d'oxygène soit un atome de soufre.

allyl-phényl-éther : $C_6H_5OCH_2CH=CH_2$

- Méthode A -

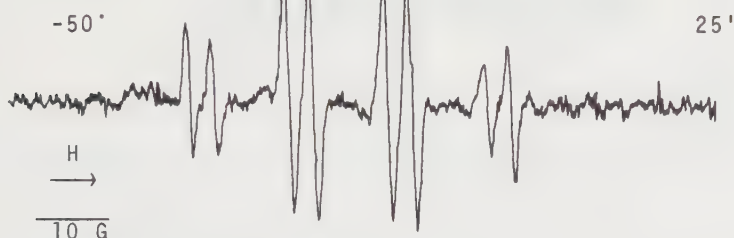


Fig. III-31. Spectre du radical $C_6H_5\dot{O}CHCH=CH_2$

La solution est stable, particulièrement pour le phényl-allyl-éther; aucun effet particulier n'est observé en abaissant la température (jusqu'à $-80^\circ C$).

Le couplage principal est dû à trois protons équivalents.

allyl-phényl-sulfure : $C_6H_5SCH_2CH=CH_2$

Les remarques faites dans le cas précédent sont valables pour le radical $C_6H_5\dot{S}CHCH=CH_2$.

Radical	$a_{H(n)} *$	$a_{H(n)} *$	g
$C_6H_5\dot{O}CHCH=CH_2$	14,0 (3)	3,8 (1)	2,0029
$C_6H_5\dot{S}CHCH=CH_2$	11,3 (3)	3,8 (1)	2,0036

* Le chiffre entre parenthèses indique le nombre de protons responsables du couplage.

Tableau III-6. Valeurs des constantes de couplage (G) pour les radicaux obtenus à partir des allyles substitués.

III.B.2.g. Radicaux divers.

1-brome acétate d'éthyle : $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

- Méthode B -



Fig. III-32. Spectre du radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

On ne voit pas la présence du radical $\text{BrCH}_2\text{COOCHCH}_3$. La réaction produisant ce dernier a certainement lieu, mais la concentration n'est pas suffisante pour qu'il soit observé.

4,5-dichloro-1,3-dioxolanne-2-one : $\text{OCOO}\dot{\text{C}}\text{HCHCl}$

Le produit n'étant pas miscible avec les deux autres composants (di-t-butyl-peroxyde et triéthylsilane), nous avons rajouté dans le tube une goutte de tétrahydropyranne, ce qui nous a permis d'obtenir un mélange homogène.

- Méthode B -



Fig. III-33. Spectre du radical $\text{OCOO}\dot{\text{C}}\text{HCHCl}$

L'emploi d'autres solvants (isooctane, hexaméthylèneoxyde) n'a pas donné de meilleurs résultats. L'absence de motifs réguliers rend l'interprétation difficile, mais le spectre simulé confirme les valeurs que nous avons attribuées pour les constantes de couplage du radical.

Il n'a pas été possible d'obtenir un radical par arrachement direct d'un proton.



Fig. III-34. Simulation effectuée sur ordinateur (CDC 3800) en tenant compte de la présence des deux isotopes du chlore.

1,1'-dichlorométhylméthyléther : $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$

- Méthode B -



Fig. III-35. Spectre du radical $\text{ClCH}_2\text{O}\dot{\text{C}}\text{H}_2$

Radical	a_{H}^{α}	a_{H}^{β}	$a_{\text{H}}^{\alpha'}$	$a_{\text{Cl}^{35}}$	g
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	21,0	—	—	—	—
$\text{O}\text{C}\text{OO}\dot{\text{C}}\text{H}\text{CHCl}$	15,9	18,6	—	17,0	2,0029
$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$	18,6	—	$1 < a < 4$	$1 < a < 4$	—

Tableau III-7. Valeurs des constantes de couplage (G) obtenues pour les "radicaux divers".

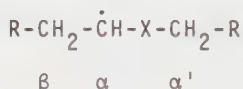
IV. EXAMEN DES RESULTATS ET DISCUSSION.

Les constantes de couplage rapportées dans la partie expérimentale subissent des variations appréciables d'un composé à l'autre. Nous nous proposons de mettre en évidence dans chaque série les facteurs influant sur la valeur du couplage hyperfin puis, dans la discussion finale, de donner une interprétation générale de ce phénomène.

IV.A. Evolution des constantes de couplage à l'intérieur de chaque série étudiée.

IV.A.1. Série des éthers et thioéthers. Tableau III-1.,(p. 34).

Cette partie comprend des radicaux du type



IV.A.1.a. Couplage en α .

A l'exception du radical du diméthyl-éther, la constante de couplage en α de l'hétéroatome est toujours plus élevée dans le cas des composés soufrés que dans celui des analogues oxygénés. Ce phénomène est en accord avec l'étude de Hudson /54/ qui observe le même effet, notamment dans le tétrahydro-furanne et le 1,4-dioxanne, par rapport aux composés soufrés correspondants. La constante de couplage des radicaux oxygénés varie beaucoup selon que le composé est linéaire ou cyclique. Dans le cas des produits soufrés, cette variation est nettement moins marquée.

IV.A.1.b. Couplage en β .

Il apparaît d'emblée que la valeur de la constante de couplage a_H^β est beaucoup plus faible pour les composés soufrés que pour les composés oxygénés correspondants.

Dans les deux cas, la constante de couplage augmente en passant de la molécule linéaire au cycle à cinq atomes, puis au cycle à six atomes.

La présence d'un groupe t-butyle en position 4 bloque une des conformations du radical et rend les deux couplages en β inéquivalents. Le même effet peut être produit dans les molécules non substituées par un abaissement de température. Dans chaque cas, (tétrahydropyranne, tétrahydrothiophène et tétrahydrothiopyranne) la somme des couplages en β des molécules rigides est égale à deux fois le couplage β du système non rigide.

Ceci prouve bien que l'unique influence du groupe t-butyle en position 4 est de rendre le radical rigide, mais dans une conformation où les deux hydrogènes occupent une position légèrement différente, par rapport à l'orbitale $2p_z$, de celle occupée dans le radical non substitué.

L'influence du groupe t-butyle sur le couplage du proton α ne se fait pas sentir.

IV.A.1.c. Autres couplages.

La contribution la plus importante provient de la position α' , c'est-à-dire du $-\text{CH}_2-$ se trouvant de l'autre côté de l'hétéroatome par rapport à l'électron non apparié. Dans le cas des cycles, on admet que le plus fort couplage provient des protons en α' plutôt que de ceux en position γ , ceci, par analogie avec les valeurs trouvées dans les composés linéaires. Dans tous les cas, elle est plus grande pour les produits soufrés que pour les analogues oxygénés.

Le couplage en α' du radical dérivé du tétrahydropyranne apparaît anormalement faible.

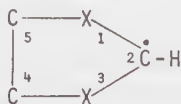
Pour les radicaux pyranyles substitués en 4 par un t-butyle, on ne voit pas la constante due à l'unique proton γ restant, alors qu'elle existe pour les composés non substitués.

IV.A.1.d. Facteur g.

Il n'a pas été possible de mesurer g pour tous les spectres. En effet, lorsque l'on introduit la sonde contenant le DPPH dans la cavité, il y a une légère diminution du facteur de qualité Q (p.29) et, vu la faible intensité de certains spectres, il n'est plus possible de les obtenir suffisamment bien résolus pour mesurer valablement Δg et en tirer g. Pour les radicaux portant un groupe t-butyle, les deux facteurs g sont plus grands que celui de l'électron libre. Celui de la molécule soufrée est de 0,0010 plus grand que celui de la molécule oxygénée.

IV.A.2. Série des diéthers, dithioéthers et éthers-thioéthers.

Dans les composés alicycliques, le radical observé provient toujours de l'arrachement d'un proton attaché au carbone situé entre les deux hétéroatomes :

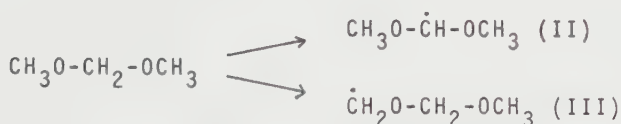


(I)

X = O, S

On a donc rupture d'une liaison C-H sur le carbone n° 2; le radical est centré sur la position 2.

Pour les composés aliphatiques, le radical principal est obtenu par rupture de la liaison C-H du carbone situé entre les deux hétéroatomes, mais on observe aussi un radical provenant d'une autre position activée, c'est-à-dire à côté d'un seul hétéroatome :



Les radicaux du type (III) s'apparentent à ceux traités sous IV.A.1. et leurs constantes de couplage a_{H}^{α} et a_{H}^{β} sont semblables à celles des molécules linéaires. Les couplages en α' sont cependant beaucoup plus faibles.

Par sa sélectivité, la photolyse UV du di-t-butylperoxyde présente, surtout dans le cas des hétérocycles, un net avantage par rapport à la technique du "mixing flow" qui génère aussi des radicaux provenant de la rupture d'une liaison C-H sur les autres carbones du cycle /58/ /59/ /61/. Nous ne prendrons en considération que les radicaux du type (I) et (II).

On observe en général de légères différences (1 à 2 G) pour les valeurs des constantes de couplage des radicaux générés par "mixing flow" comparativement à ceux obtenus par photolyse UV. Ceci provient essentiellement de la différence d'environnement dans lequel se trouve le radical formé (solvants, température).

IV.A.2.a. Constante de couplage du proton α .

Elle peut, par ses fortes variations, nous apporter des renseignements sur la nature du phénomène contribuant au changement de la valeur de la constante a_{H}^{α} dans les différentes séries de composés étudiés.

IV.A.2.a.1. Comparaison à l'intérieur d'une même catégorie.

- Diéthers - Tableau III-2. (p. 39).

C'est dans cette série que les variations sont les plus fortes. La différence de substituant (méthyle ou éthyle) dans les diéthers linéaires n'a pas d'influence sur la constante a_H^α , (égale à 11 G). Par contre, dans la série cyclique, on constate que pour le 1,3-dioxétanne (8 atomes), le 1,3-dioxépane (7 atomes) et le 1,3-dioxanne (6 atomes), la valeur de la constante avoisine 0,0 G. Dans le 1,3-dioxolanne et le 1,3-benzodioxole, on trouve une valeur située aux environs de 20 G. L'influence de la grandeur du cycle sur la constante de couplage est donc prépondérante dans cette série.

- Dithioéthers - Tableau III-3. (p. 43).

Les variations relatives à l'intérieur de cette série sont faibles, même en passant du composé aliphatique aux composés cycliques. La valeur la plus faible est celle du 1,3-dithiolanne (cycle à 5 atomes).

- Ethers-thioéthers - Tableau III-3. (p. 43).

Trois composés ont une constante a_H^α voisine : le 1,1-thioéthoxy-méthoxy-méthane, l' α -méthoxy-thioanisole et le 1,3-oxathiane. Par contre, dans le cas du 1,3-oxathiolanne (cycle à 5 atomes), la valeur de la constante de couplage est trois fois plus faible que dans les autres composés.

IV.A.2.a.2. Comparaison entre les séries.

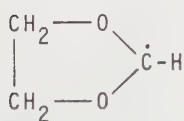
Dans la série des dithioéthers et des éthers-thioéthers, la constante de couplage du proton α est remarquablement stable. Elle se situe autour d'une valeur moyenne égale

à 14,0 G tant pour les composés aliphatiques que pour les alicycliques. La seule exception concerne le 1,3-oxathiolanne dont la valeur (5,1 G) se rapproche nettement des diéthers cycliques à 8, 7 et 6 atomes respectivement.

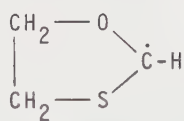
Les diéthers linéaires ont une valeur intermédiaire située entre les analogues soufrés et les diéthers cycliques.

Le 1,3-dioxolanne et son parent le 1,3-benzodioxole occupent, par la valeur de leur constante, une place particulière parmi toutes ces substances. La valeur a_H^α supérieure à 20 G est tout à fait inhabituelle dans tous ces radicaux.

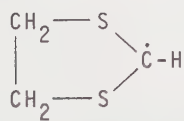
En fait, la différence essentielle entre ces trois séries réside dans la nature de l'hétéroatome. Pour un même cycle (surtout pour celui à 5 atomes), on a des résultats très dissemblables suivant la combinaison des deux hétéroatomes :



$$a_H^\alpha = 21,7$$

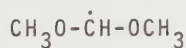


$$a_H^\alpha = 5,1$$



$$a_H^\alpha = 13,5$$

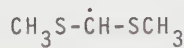
Les différences dans la série des radicaux aliphatiques sont beaucoup plus faibles :



$$a_H^\alpha = 11,7$$



$$a_H^\alpha = 15,4$$



$$a_H^\alpha = 14,8$$

Le fait d'avoir un groupe éthyle à la place d'un méthyle modifie très peu la constante de couplage; en effet, la différence de valeur a_H^α entre le 1,1-diméthoxy-méthane et le 1,1-diéthoxy-méthane est de 0,7 G. On peut, par analogie,

admettre une variation du même ordre dans les composés contenant un ou deux atomes de soufre. Le remplacement dans un diéther d'un des oxygènes par un soufre tend à uniformiser la valeur de la constante de couplage et à la rapprocher de celle trouvée pour les analogues disoufrés.

IV.A.2.b. Autres couplages.

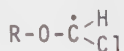
Les protons situés en α' par rapport à l'orbitale contenant l'électron non apparié donnent un petit couplage, plus fort pour les molécules possédant un ou deux atomes de soufre que pour les diéthers. Là encore, l'amplitude des variations à l'intérieur d'une série suit le schéma du couplage des protons en α : $RO\dot{C}HOR > RO\dot{C}HSR > RS\dot{C}HSR$.

IV.A.2.c. Facteur g.

Les valeurs trouvées sont toutes plus élevées que celle de l'électron libre. Cependant, le facteur g des radicaux provenant des diéthers paraît légèrement plus faible que ceux des "monoéthers". Par contre, l'addition d'un atome de soufre produit toujours une augmentation de la valeur du facteur g. Le fait pour le radical d'être cyclique ou linéaire ne se marque pas de façon claire sur le facteur g.

IV.A.3. Composés halogénés. Tableau III-4. (p. 49)

Dans le chapitre IV.A.2., le proton responsable du couplage principal était lié à un carbone entouré par deux hétéroatomes, soit oxygènes, soit soufres, soit le composé mixte. Dans la série des composés halogénés, le proton est lié à un carbone porteur d'un oxygène et d'un chlore :



Il est évident que seuls des composés aliphatiques ont pu être étudiés. Toute tentative pour obtenir des radicaux définis à partir de sulfures halogénés est restée infructueuse. De même, il ne nous a pas été possible de remplacer le chlore par le brome.

IV.A.3.a. Constante de couplage du proton α .

Elle se signale par sa faible valeur et par ses changements d'un composé à l'autre. En fait, dans cette série, la nature du substituant en α' a une influence relativement forte sur la constante de couplage a_H^α . Cette dernière passe de 3,1 G pour le radical dérivé du 1,1-dichlorométhylméthyléther à 5,08 G pour celui du 1,1-dichlorométhylphényléther; ce phénomène n'existait pas dans les séries précédentes.

IV.A.3.b. Constante de couplage du chlore α (Cl^{35}).

Les valeurs trouvées dans des radicaux aliphatiques tel $\dot{C}HCl_2$ sont pour $a_{Cl^{35}}$ de l'ordre de 3,0 G /40/; les valeurs observées ici sont nettement plus élevées. Comme pour le proton, la constante de couplage varie suivant la nature du substituant en α' . On note même que la variation va dans le sens contraire à celle du proton et si l'on fait la somme $a_H + a_{Cl^{35}}$, on trouve toujours environ 12 G. Le couplage dû à l'isotope 37 du chlore est visible sur les spectres présentant un bon rapport signal/bruit de fond (fig. III-25, p.47).

IV.A.3.c. Autres couplages et facteur g.

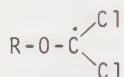
Les protons situés en α' sont responsables d'un petit couplage. Il est de 0,5 G plus faible que celui trouvé, par

exemple, dans le radical du diméthyléther. Il ne présente toutefois pas de variation significative en fonction des radicaux obtenus.

La valeur du facteur g est fortement augmentée par la présence d'un chlore en α . On arrive pratiquement à un g moyen de 2,0049, presque égal à celui trouvé dans la série des dithioéthers (2,0052). La présence d'un chlore en α' se marque fortement sur le facteur g .

IV.A.3.d. Radicaux comportant deux chlores α .

La remarque du paragraphe IV.A.3.b., au sujet du couplage d'un chlore, reste valable dans le cas de deux halogènes :



La valeur moyenne du couplage des deux chlores se situe aux environs de 10,5 G; soit une valeur assez proche de celle du couplage $a_{\text{H}} + a_{\text{Cl}}$ des radicaux $\text{RO}\dot{\text{C}}\text{HCl}$. Cette valeur est plus forte que celle donnée par Hudson pour $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ (6,25 G) /40/. L'influence du groupe R se fait sentir sur la valeur de la constante de couplage, mais dans une mesure nettement plus faible que dans le cas des radicaux contenant un seul halogène.

La valeur moyenne du facteur g est la plus élevée de tous les composés étudiés (2,0062). Les variations constatées ne sont pas régulières en fonction du substituant R et la présence d'un fluor en méta dans le cas du radical $\text{mF}-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ n'affecte pas la valeur de g .

IV.A.3.e. Radicaux comportant un chlore en β .

Tableau III-7. (p. 55).

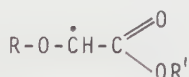
Le radical obtenu à partir du 4,5-dichloro-1,3-dioxolanne-2-one (I) illustre bien un tel couplage. La constante hyperfine est, dans ce cas, très élevée pour un chlore (17 G) et ce fait rappelle le cas du radical éthyle : valeur du couplage plus élevée pour les protons en position β .

La constante de couplage du chlore dans le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ n'a pas pu être déterminée avec certitude à partir du spectre observé (fig. III-35., p. 55).

Le facteur g de (I) (2,0029) est anormalement faible pour une substance contenant un halogène et est au contraire voisin de celui trouvé pour les diéthers et dans le phényl-allyl-éther.

IV.A.4. Série des esters. Tableau III-5. (p. 52).

Elle se rapproche, au point de vue structurel, des diéthers linéaires : en effet, on peut considérer qu'un des groupes alkoxy (OR) a été remplacé par un groupe carboxy (COOR). Le radical principal est formé (comme dans les diéthers) par rupture d'une liaison C-H sur le carbone situé entre l'oxygène de la fonction éther et le groupe carboxylique :



Le proton restant est ici aussi un proton α . Les substituants R seront désignés selon leur attachement : avec la terminaison oxy pour le groupe RO et en rappelant la fonction (ester, acide ou chlorure d'acide) pour le reste COOR.

IV.A.4.a. Couplage du proton α .

Sa valeur est remarquablement constante dans tous les radicaux et se situe autour de 17 G. Elle est voisine de celle trouvée dans le radical du diméthyl-éther (17,2 G) /53/ pour les protons du groupe $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$. Par comparaison, pour le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOEt}$ on trouve $a_{\text{H}}^{\alpha} = 21,02$ G (Tableau III-7., p.55).

La présence de différents groupements R et R' n'affecte pas de façon significative la valeur a_{H}^{α} .

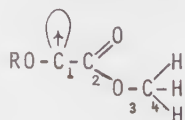
Dans un seul cas, nous avons obtenu un radical où le soufre remplace l'oxygène : $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\dot{\text{C}}\text{HCOOEt}$. On constate une valeur légèrement plus faible de a_{H}^{α} (15 G) et l'absence de couplage du groupe éthyle.

IV.A.4.b. Autres couplages.

La valeur des couplages méthoxy et éthoxy est de l'ordre de 3 G; elle est plus élevée que celle trouvée dans la série des éthers pour des protons en α' , à l'exception du 4-t-butyl-tétrahydropyranne où la valeur est de 2,9 G.

Dans le cas où R est un groupement (OH), on ne voit pas de structure due au proton H, probablement à cause de sa labilité. Sa vitesse d'échange est supérieure à la fréquence d'observation. Bien qu'il soit en position β , on ne voit pas non plus le couplage du chlore dans le chlorure d'acide.

Si, au lieu d'un acide on a une fonction ester, le couplage moyen obtenu pour le reste- COOCH_3 et- COOC_2H_5 est de 1,42 G; soit pratiquement la moitié du couplage du groupement alkoxy (OR) Ce qui est remarquable, c'est le fait d'observer un couplage dû à des protons situés à quatre liaisons du carbone porteur de l'électron non apparié :



IV.A.4.c. Facteur g.

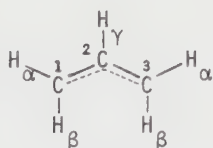
Il est à peu près constant dans toute la série (2,0037) sauf pour le chlorure d'acide. Bien qu'il ne soit pas directement lié au centre radicalaire, le chlore contribue à augmenter fortement la valeur de g. Elle est comparable dans ce cas aux radicaux du type $\text{RO}\dot{\text{C}}\text{HCl}$. La valeur moyenne de cette série (2,0037) se rapproche de celle trouvée dans la série des éthers-thioéthers. (Tableau III-3., p. 43).

IV.A.4.d. Radicaux divers.

Les substances possédant un groupe éthyle donnent un radical secondaire formé par arrachement du proton sur le carbone voisin d'un oxygène. Les valeurs obtenues pour la constante de couplage sont tout à fait semblables à celles observées pour les radicaux provenant du diéthyl-éther /53/. L'arrachement d'un proton méthoxy n'a pas été observé. De même, dans le cas du chlorure d'acide, la réaction avec le radical silyle n'a pas donné le radical centré sur le groupe carbonyle.

IV.A.5. Radicaux allyliques. Tableau III-6. (p. 53).

Pour le radical allyle, on observe les couplages suivants : /62/



$$a_{H_{\alpha}} = 14,8 \text{ G}$$

$$a_{H_{\beta}} = 13,9 \text{ G}$$

$$a_{H_Y} = 4,0 \text{ G}$$

Les radicaux allyles observés ici montrent un grand couplage provenant de trois protons presque identiques (dans les limites de la largeur de la raie). La valeur obtenue étant proche de celle trouvée pour les protons situés sur les carbones C_1 et C_3 de l'allyle non substitué, nous déduisons qu'il en va de même dans notre cas. Le deuxième couplage provient sans doute du proton attaché au carbone C_2 .

Le couplage des protons situés sur les carbones C_1 et C_3 dans les composés oxygénés est proche de celui de l'allyle non substitué, tandis que pour le composé soufré cette valeur est plus faible.

Le facteur g est faible, aussi bien dans le cas de l'oxygène que dans celui du soufre par rapport aux valeurs trouvées dans les éthers et thioéthers linéaires.

IV.B. Discussion.

IV.B.1. Considérations générales.

Dans le chapitre IV.A., nous avons mis en évidence l'évolution des paramètres RPE à l'intérieur de chaque série et entre les séries étudiées. Nous allons montrer que ces variations de constante de couplage peuvent être interprétées en faisant appel à trois phénomènes :

- l'électronégativité d'un substituant;
- le pouvoir de conjugaison de l'élément considéré;
- la contrainte géométrique imposée par l'existence d'un cycle.

IV.B.1.a. Modèle basé sur la répulsion des paires électroniques.

La géométrie d'une molécule peut être prévue en utilisant le concept de paires électroniques localisées /63/. L'arrangement relatif des différentes paires électroniques dépend du nombre de ces dernières, ainsi que de la grandeur et de la forme relative des orbitales contenant les électrons de valence. L'arrangement préféré pour un nombre donné de paires d'électrons dans la couche de valence sera celui où la distance entre chaque paire est maximum. Cette notion peut aussi être admise dans le cas des radicaux.

IV.B.1.b. Structure d'un radical type AB_3 .

En s'appuyant sur des considérations d'orbitales moléculaires, Walsh /64/, pour ce genre de molécules, a proposé un diagramme reliant le nombre d'électrons de celles-ci à la variation de l'angle BAB.

Nous sommes concernés, dans le cadre des radicaux étudiés au cours de ce travail, par des espèces où le groupe B n'est lié à l'atome central que par une liaison simple. On peut ainsi négliger, en première approximation, la présence d'électrons non liants sur B et ne traiter que les sept électrons de valence (4 pour le carbone et 1 pour chacun des B).

Selon Walsh, pour une espèce AB_3 , la symétrie maximum est D_{3h} et les orbitales contenant les électrons de valence peuvent être classées selon leur groupe de symétrie :

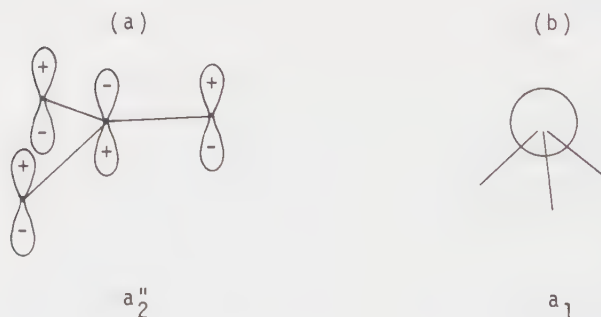


Fig. IV-1. Représentation des orbitales moléculaires contenant l'électron non apparié :

- a) molécule plane
- b) molécule pyramidale.

Si la molécule devient pyramidale (symétrie C_{3v}), la symétrie des orbitales change, ainsi que leur énergie relative. Une telle évolution est portée sur la figure IV-2.

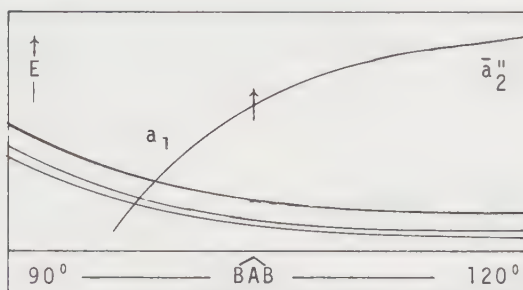


Fig. IV-2. Diagramme énergétique relatif à l'orbitale moléculaire contenant l'électron non apparié.

Ainsi, on voit que si la molécule (selon la convention que nous venons d'établir) ne possède que six électrons, elle sera plane (BF_3), tandis que pour huit électrons elle sera pyramidale (NH_3), car dans ce cas la quatrième paire d'électrons peut occuper une orbitale de symétrie a_1 , dont l'énergie est plus basse.

Le cas d'un radical qui ne possède que sept électrons est plus complexe, la perte d'énergie en passant de D_{3h} à C_{3v} ne provenant que d'un seul électron, alors que l'énergie des six autres électrons augmente légèrement. La géométrie d'un radical va donc dépendre de la nature de ses constituants B.

IV.B.1.c. Electronégativité.

La théorie de Walsh est monoélectronique et ne tient pas compte de l'énergie de répulsion E_r des paires d'électrons. Dans le cas d'un radical, cette répulsion peut être déterminante, le modèle de Walsh étant ambigu.

L'énergie de répulsion entre les paires électroniques dans chaque liaison AB est minimum pour la structure plane. Ainsi, si l'énergie E_r est importante, le radical sera plan. Si, par contre, l'électronégativité de B est nettement plus grande que celle de l'atome central A, la distance moyenne entre les paires d'électrons de chaque liaison augmente et l'énergie de répulsion diminue, favorisant une structure pyramidale.

IV.B.2. Résultats antérieurs.

IV.B.2.a. Couplage de l'atome central A.

Comme nous l'avons vu auparavant (chapitre II., p. 14), le couplage isotrope de l'électron libre avec l'atome A provient du caractère "s" de l'orbitale, tandis que le couplage anisotrope dépend de son caractère "p".

Etant donné que, dans un radical plan, l'électron occupe essentiellement une orbitale " π ", on peut s'attendre à ce que le couplage isotrope soit faible, car il ne provient que de la polarisation des couches électroniques internes. Par contre, à mesure que la molécule devient plus pyramidale, le caractère "s" de l'orbitale augmente et par conséquent, le couplage isotrope augmente lui aussi. Dans un radical piégé dans un solide, il est possible de déterminer les constantes de couplage isotrope et anisotrope et de connaître ainsi le rapport des caractères "s" et "p".

L'influence de l'électronégativité de A sur la géométrie de la molécule a été mise en évidence dans la série AsO_3^{--} , PO_3^{--} , SeO_3 et $\dot{\text{ClO}}_3$ /65/. La densité de spin au niveau de l'atome central diminue en passant de As à Cl et le radical le plus plan est obtenu dans le cas de $\dot{\text{ClO}}_3$.

Le cas inverse (augmentation de l'électronégativité de B) a été étudié dans la série $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$, $\dot{\text{C}}\text{HF}_2$ et $\dot{\text{C}}\text{F}_3$ /34/.

Ici, les résultats ont été obtenus en solution et seul le couplage isotrope de l'atome central (C^{13}) a été déterminé. L'augmentation régulière de ce couplage en passant de $\dot{C}H_3$ à $\dot{C}F_3$ ainsi que des calculs INDO /66/ ont montré que l'on allait d'une structure plane pour $\dot{C}H_3$ à une structure pyramidale pour $\dot{C}F_3$:

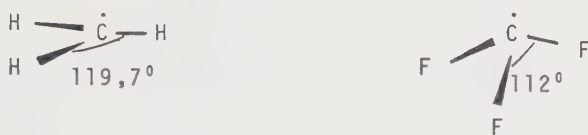
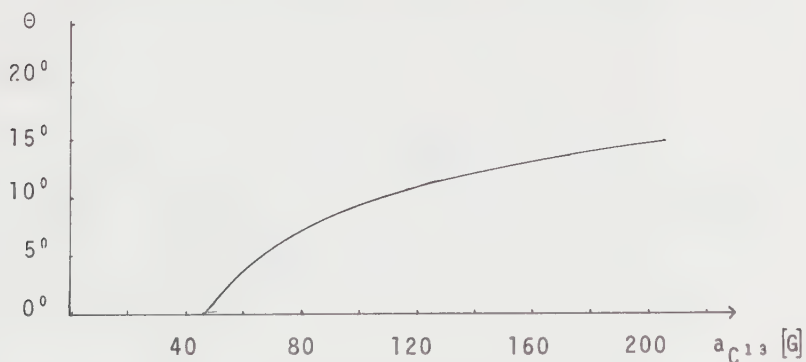


Fig. IV-3.

Karplus /67/ a défini un angle θ entre les liaisons et un plan normal à l'axe de symétrie. Les valeurs trouvées pour le radical méthyle sont données dans le graphique suivant :



On constate que, dès que le radical s'éloigne de la structure plane, la constante de couplage du carbone 13 augmente très rapidement pour une faible variation de l'angle θ .

IV.B.2.b. Couplage du substituant B.

Nous avons vu (p. 18) que pour le radical méthyle le signe de la constante de couplage a_H^α d'un proton était négatif. Ceci reste valable si l'électron se trouve dans une orbitale " π " pure. Lorsque le radical n'est plus plan, cette dernière devient une orbitale hybride sp^n et l'électron a alors la possibilité de pénétrer directement dans l'orbitale "s" du proton. Cette interaction est directe et positive. La valeur du couplage dans le cas où l'électron se trouve dans une orbitale "s" d'un proton est de 508 G. On voit que, même si la contribution "s" est peu importante, la valeur de la densité de spin peut devenir positive au niveau du proton, impliquant ainsi une constante de couplage positive.

En utilisant le diagramme de Karplus pour le radical méthyle substitué par des fluors, Fessenden et Schuler en ont déduit l'angle θ défini à la page 73.

Radical	$a_{C^{13}}$	a_H^α	θ
$\cdot CH_3$	38,5	23,0	0°
$\cdot CH_2F$	54,8	21,1	5°
$\cdot CHF_2$	148,8	22,2	12,7°
$\cdot CF_3$	271,6	-	17,8°

Tableau IV-1.

Si $a_{C^{13}}$ varie fortement à mesure des substitutions, la valeur a_H^α reste par contre constante. Ceci est en opposition avec le fait que la densité de spin au niveau du proton change lorsque le radical devient pyramidal. La contribution "p" diminue et la contribution "s" augmente.

Fessenden et Schuler en ont conclu que les signes de a_H^α n'étaient pas tous identiques, mais qu'ils variaient comme indiqué ci-dessous :

Radical	a_H^α
$\cdot\text{CH}_3$	(-) 23,0
$\cdot\text{CH}_2\text{F}$	(-) 21,1
$\cdot\text{CHF}_2$	(+) 22,2

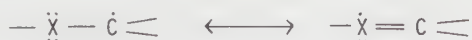
Tableau IV-2.

Des calculs INDO mentionnés auparavant /66/ ont confirmé cette interprétation. Ainsi le signe de la densité de spin change lorsque le radical se plie et le fait de retrouver la même valeur absolue pour $\dot{\text{C}}\text{HF}_2$ que pour $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ relève du hasard.

IV.B.3. Pouvoir de conjugaison.

Il semble nettement plus faible dans les diéthers que dans les disulfures. On a constaté le même fait dans les mono et diéthers linéaires.

Il peut y avoir une interaction entre la paire d'électrons de valence p_z de l'hétéroatome et l'orbitale $2p_z$ contenant l'électron non apparié. Cette interaction donne lieu à un caractère double partiel à la liaison C-X et délocalise l'électron célibataire. Elle paraît plus forte pour le soufre que pour l'oxygène /68/.



L'augmentation de la densité de spin de l'électron non apparié qui en résulte au niveau du soufre diminue la constante de couplage a_H^α et augmente celle des protons situés en α' dans les radicaux soufrés par rapport à leurs homologues oxygénés.

Bien que cette tendance soit nette dans les radicaux linéaires et cycliques à un substituant, les faibles variations observées en passant d'un cycle à un autre dans la série des disubstitués ne permettent pas de tirer des conclusions sur la géométrie possible du radical. Ceci provient essentiellement de l'éloignement de la position α' du centre radicalaire.

IV.B.4. Contrainte géométrique.

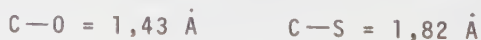
Dans les radicaux aliphatiques, la géométrie ne dépend que de la nature des substituants, mais dans les cycles, l'existence de contraintes peut influencer la géométrie du radical.

IV.B.4.a. Tensions dans les cycles.

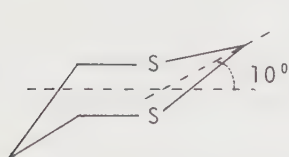
Au niveau de la molécule, les tensions diminuent lorsque le nombre d'atomes augmente. Ceci est confirmé notamment par l'observation de la raie Raman correspondant à la vibration de respiration du cycle dans la série du 1,3-dioxolanne (944 cm^{-1}), 1,3-dioxanne (835 cm^{-1}) et 1,3-dioxépane (799 cm^{-1}) /69/. Toutefois, ces tensions sont réparties sur tout le cycle et l'angle formé par la liaison -XCX- est donné comme étant tétraédrique /70/ /71/ :



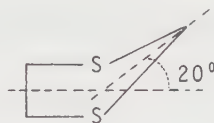
On peut cependant admettre que l'angle aura une valeur différente dans le cas où X est un oxygène ou un soufre; en effet, les longueurs de liaison et les angles -CXC- sont différents; cela doit modifier légèrement la valeur 109° :



Pour les cycles disoufrés, l'angle dièdre entre le plan contenant quatre atomes et le carbone hors du plan varie en passant du 1,3-dithiane au 1,3-dithiolanne /71/.



1,3-dithiane



1,3-dithiolanne

On peut penser qu'il en va de même dans le cas des cycles dioxygénés; toutefois, l'importance de cette variation n'apparaît pas immédiatement lors de la formation du radical.

IV.B.4.b. Cas du radical.

Nous avons vu que lorsque l'on forme un radical par scission homolytique d'une liaison d'un carbone hybridé sp^3 , l'angle tétraédrique n'est plus conservé et le radical tend à devenir plan avec un angle de 120° entre les liaisons (cas du radical $\dot{C}H_3$). On a à la limite une hybridation sp^2 .

Cette possibilité est réduite dans le cas où le radical est cyclique; l'élargissement de l'angle de 109° à 120° est empêché par la contrainte cyclique. Les tensions au niveau du radical se répercuteront sur le reste du cycle et ce dernier tendra vers une structure limite où l'angle $-XCX-$ aura la valeur la plus proche possible de 120° . D'après ce que l'on peut savoir à partir de la molécule originale, on peut dire que le radical obtenu du cycle à cinq atomes sera plus tendu que celui à six atomes. Si de plus on tient compte des hétéroatomes, la taille de l'oxygène et la longueur de la liaison carbone-oxygène contribuent également à rendre les diéthers cycliques plus tendus que leurs homologues soufrés.

IV.B.5. Cas des radicaux étudiés.

IV.B.5.a. Radicaux non cycliques.

IV.B.5.a.1. Radicaux monosubstitués.

La présence de l'hétéroatome dans ces radicaux les soumet à deux effets :

- l'électronégativité (selon Pauling) :

carbone $\chi = 2,5$

soufre $\chi = 2,5$

oxygène $\chi = 3,5$

L'électron non apparié est attiré vers l'oxygène et ainsi, la structure de type pyramidal est favorisée;

- le pouvoir de conjugaison (p. 75) :

La répulsion des paires électroniques augmente au niveau du carbone et le radical tend vers une structure plane (p. 72).

On constate en fait un abaissement de la valeur a_H dans les éthers et thioéthers par rapport au radical méthyle :

$\cdot\text{CH}_3$	$\cdot\text{CH}_2\text{-SR}$	$\cdot\text{CH}_2\text{-OR}$
(-) 21,1	(-) 17,2	(-) 17,1

La différence (4 G) provient d'une combinaison des deux effets précités. Toutefois, étant donné que l'électronégativité du soufre est identique à celle du carbone, l'abaissement dans le radical $\cdot\text{CH}_2\text{-SCH}_3$ doit être attribué presque

entièrement à des effets de délocalisation. Celle-ci est plus faible pour l'oxygène, mais alors l'électronégativité induit une structure pyramidale qui contribue également à la diminution du couplage.

L'évidence de la plus grande délocalisation pour les composés soufrés provient d'une part des couplages des protons situés en α' toujours plus élevés dans ce cas que pour les analogues oxygénés (tableau III-1.) et d'autre part de l'énergie de la barrière de rotation du groupe méthylène dans le radical $\cdot\text{CH}_2\text{SCH}_3$ également plus élevée que dans le radical $\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (fig. IV-4., p. 85).

Le remplacement d'un proton du radical méthyle par un autre atome ou groupe d'atomes n'affecte pas beaucoup la valeur de la constante de couplage des deux protons méthyléniques. Le tableau IV-3. donne un aperçu de ces valeurs :

Radical	$a_{\text{H}}^{\text{CH}_2} / 38 /$
$\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_3$	(-) 22,38
$\cdot\text{CH}_2-\text{F}$	(-) 21,1
$\cdot\text{CH}_2-\text{Cl}$	(-) 22,0
$\cdot\text{CH}_2-\text{COO}-$	(-) 21,1
$\cdot\text{CH}_2-\text{NH}_2$	(-) 15,3
$\cdot\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	(-) 14,4

Tableau IV-3.

Seuls les deux derniers substituants (amino et allyle) ont un effet comparable à celui constaté pour le soufre et l'oxygène. Il semble que l'effet de délocalisation soit prépondérant dans ces deux cas. La valeur (-) 21,1 G pour $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{F}$ indique que l'électronégativité n'influe guère sur la constante de couplage.

IV.B.5.a.2. Radicaux disubstitués (substituants de même nature).

Dans ces radicaux, l'électron non apparié se trouve sur un fragment -CH- et couple principalement avec un seul proton. Les résultats montrent une nette élévation de a_H si l'on a comme substituants deux oxygènes ou deux fluors; cet effet se marque moins dans le cas de deux soufres ou de deux chlores.

Dans le tableau comparatif ci-dessous, nous donnons, en plus de nos valeurs, des exemples tirés de la littérature :

Radical	a_H^{CH}	Réf.
RO- $\dot{C}H$ -OR	(-) 11,5	
RS- $\dot{C}H$ -SR	(-) 14,8	
Cl- $\dot{C}H$ -Cl	(-) 16,8 *	/72/
F- $\dot{C}H$ -F	(+) 22,2	/34/
HOOC- $\dot{C}H$ -COOH	- 21,0	/31/
* Signe déterminé par CIDNP.		

Tableau IV-4.

Nous admettons pour les diéthers un signe négatif. Il ressort de ce tableau que, dans le cas de deux oxygènes et de deux fluors, (en acceptant avec Fessenden et Schuler un signe positif) la constante de couplage est fortement affectée. On constate que ce sont les deux substituants les plus électronégatifs (fluor = 4,0 et oxygène = 3,5) qui provoquent un changement. Ces valeurs sont en fait le reflet d'une variation de la géométrie du radical. Il peut, dans ce cas, prendre une structure pyramidale, car la répulsion des paires

d'électrons a diminué en raison de la présence de groupements fortement attracteurs.

Le diagramme de Walsh (p. 70) montre que pour un radical AB_3 l'énergie minimum correspond à une structure pyramidale qui, pour être permise, implique une forte délocalisation des paires électroniques sur les substituants B. Ce phénomène apparaît dans le cas de deux oxygènes ou de deux fluorures. Il faut noter ici que pour les diéthers linéaires la valeur (+) 11,5 G ne serait pas du tout incompatible avec les autres résultats expérimentaux.

IV.B.5.a.3. Radicaux disubstitués mixtes.

Nous avons donné dans les tableaux III-3., III-5. et III-6 les résultats relatifs à ce type de radicaux. La valeur a_H est comprise entre 14 et 17 G.

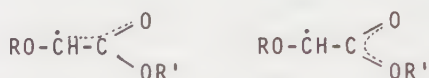
Radical	$a_H^{CH} *$
RO-CH-SR	15,4
RO-CH-CH=CH ₂	14,0
RS-CH-CH=CH ₂	12,0
RO-CH-COOR'	17,0
RS-CH-COOR'	15,0
* On admet un signe négatif pour toutes ces valeurs.	

Tableau IV-5.

La présence du groupe allyle favorise la délocalisation et, combinée avec le soufre, elle abaisse assez fortement la valeur a_H comparativement à celle du radical méthyle.

L'introduction d'un groupe alkoxy sur le reste $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{COOR}'$ diminue la valeur a_{H} de 4,0 G. Cette diminution est de 6,0 G pour le substituant $\text{RS}-$.

Le couplage observé sur le groupe ester (p. 52) provient d'un mécanisme de délocalisation de la double liaison carbonyle :



Pour la raison vue au paragraphe IV.B.3., il est logique que le reste $\text{RS}-$ contribue aussi à la délocalisation de l'électron et par là même à l'abaissement de la constante de couplage.

Les chloroéthers appartiennent à la série des radicaux disubstitués mixtes. Toutefois, la valeur a_{H} est très différente de celle trouvée pour les radicaux des tableaux III-3. et III-5. On a pour a_{H} : $6,6 > a_{\text{H}} > 3,1$. Le signe de la constante dans cette série ne peut être précisé et une valeur positive est aussi probable qu'une valeur négative. La forte diminution (en valeur absolue) est sans doute à attribuer à l'effet de l'électronégativité des substituants qui favorisent la structure pyramidale.

Il apparaît, au vu des résultats obtenus, que dans les radicaux linéaires la constante de couplage du proton tend vers des valeurs positives lorsque la somme de l'électronégativité des substituants B dépasse la valeur 6,0. Dans notre cas, les seules combinaisons donnant ce résultat sont soit un oxygène et un chlore, soit deux oxygènes. Pour cette raison, la valeur (+) 11,5 G du 1,1-diméthoxyméthane est tout à fait concevable.

Les valeurs obtenues pour la constante de couplage du chlore α vont de 6,6 à 11,4 G. Elles sont élevées par rapport à celles données dans la littérature et seul, le

radical $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ montre une constante de couplage du même ordre (10,4 G) /73/. La valeur de a_{Cl}^α pour un radical plan centré sur le carbone est donnée par la relation de Karplus-Fraenkel adaptée au chlore :

$$a_{\text{Cl}} = Q_{\text{CCl}}^{\text{Cl}} \rho_\pi^{\text{C}} + Q_{\text{Cl}}^{\text{Cl}} \rho_\pi^{\text{Cl}}$$

$$\text{avec } Q_{\text{CCl}} = -5,0 \text{ G} \quad \rho_\pi^{\text{C}} = 0,78$$

$$Q_{\text{Cl}}^{\text{Cl}} = +54 \text{ G} \quad \rho_\pi^{\text{Cl}} = 0,15$$

Le premier terme concerne la contribution "s" induite au travers de la liaison C-Cl par la densité de spin sur le carbone. Le deuxième terme est introduit pour tenir compte du recouvrement entre l'orbitale $2p_z$ du carbone et les orbitales contenant les paires d'électrons du chlore. Cette contribution est grande et positive. Elle a pour conséquence que le signe de a_{Cl} est sûrement positif. Ceci a été confirmé dans le cas du radical $\dot{\text{C}}\text{HCl}-\text{COOH}$ obtenu par irradiation d'un monocristal où a_{Cl} égale (+) 3,1 G /74/.

IV.B.5.a.4. Relation de Fischer. /75/

Fischer a tenté de rationaliser les effets des substituants sur la constante de couplage de radicaux méthyles substitués en faisant appel à deux phénomènes :

- le premier suppose que la densité de spin sur l'atome central est exprimée par :

$$\rho_\alpha = \prod_i^3 (1 - \Delta(X_i)) \quad (\text{I})$$

où ΔX_i est un paramètre empirique, caractéristique de chaque substituant;

Substituant	$\Delta(X_i)$
-OEt	0,172
-SCH ₃	0,263 *
-COOH	0,072
-Cl	0,160
* Valeur calculée à partir des constantes de couplage du radical CH ₃ S $\dot{C}$ HCH ₃ .	

Tableau IV-6.

- le second relie la densité de spin à la constante de couplage des protons en α , en admettant que le facteur de proportionnalité Q dans la relation de McConnell varie avec la nature du substituant. Une des raisons de ce changement serait le passage pour le radical d'une structure plane à une structure pyramidale. En appliquant ce traitement, on obtient les valeurs de Q_α données dans le tableau IV-7. Elles ont été calculées en prenant pour le facteur Q_β la valeur 29,2 G.

En introduisant les valeurs de $\Delta(X_i)$ dans l'équation (I) pour les substituants considérés, nous obtenons :

Radical	a_{H}^{CH}	Q_α
RO $\dot{C}$ HCH ₃	14,0	18,3
RS $\dot{C}$ HCH ₃	16,8	24,8
(RO) ₂ $\dot{C}$ H	11,5	14,8
(RS) ₂ $\dot{C}$ H	14,8	27,2
<u>R</u> ORS $\dot{C}$ H	15,4	25,2
RO $\dot{C}$ HCl	6,0	8,8
$\dot{C}$ HCl ₂	16,8	23,8

Tableau IV-7.

Les faibles variations de Q_α s'expliquent par un changement de l'effet attracteur d'électron du substituant : plus l'effet est grand, plus la densité de spin au niveau de C_α est faible; la polarisation du spin du proton s'en trouve amoindrie.

Cependant, au vu de ces résultats, il semble difficile de trouver un moyen systématique d'évaluer Q_α en fonction des différents substituants. En particulier, le résultat pour $CH_3O\dot{C}HCl$ est tellement éloigné de celui de $EtO\dot{C}HCH_3$ qu'on pourrait se demander si nous avons correctement assigné la structure de ce radical. Mais, la présence d'un couplage provenant d'un groupe méthyle, d'un proton unique et d'un atome de chlore dans le radical formé par l'attaque du triéthylsilyle sur le 1,1-dichlorométhylméthyléther ne laisse que peu de doute quant à la nature du radical observé.

Il est possible que les valeurs de Q_α ainsi déterminées donnent une idée plus quantitative en ce qui concerne le changement de structure du radical.

La valeur du couplage en α' est difficilement explicable par un schéma simple. Elle est beaucoup plus faible dans les radicaux $(RO)_2\dot{C}H$ et $(RS)_2\dot{C}H$ que dans les systèmes monosubstitués correspondants.

IV.B.5.a.5. Barrière de rotation.

Le radical $\cdot CH_2SCH_3$ montre une rotation empêchée autour de la liaison $\dot{C}H_2-SR$. Ce blocage conduit à une inéquivalence des deux protons et se manifeste par un dédoublement du groupe central sur le spectre (fig. III-1., p.31).

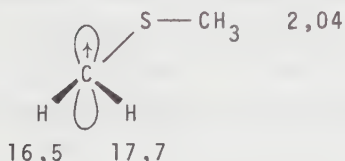


Fig. IV-4.

Par analogie avec le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OCH}_3$ (~ 20 KJ/mole), des auteurs ont estimé la barrière de rotation à 30 KJ/mole pour le sulfure /54/ /56/. Cette barrière met en évidence le caractère " π " partiel de la liaison C-S représentée dans la forme de résonance (p. 74) et montre, en accord avec les paramètres ΔX_i déduits par Fischer, que l'électron est plus délocalisé dans le cas du soufre que dans celui de l'oxygène.

IV.B.5.b. Radicaux cycliques.

Les radicaux cycliques permettent d'examiner l'effet de la contrainte géométrique sur le centre radicalaire et d'observer si l'introduction de un ou plusieurs substituants affecte la constante de couplage de la même façon que dans les composés linéaires.

IV.B.5.b.1. Radicaux monosubstitués.

On constate d'emblée que pour les radicaux oxygénés la valeur a_{H}^{α} est plus basse dans les cycles que dans le diméthyléther. Elle est également plus faible que celle des produits soufrés. Cette différence n'existait pas dans le cas des radicaux linéaires. Ceci semble indiquer que le centre radicalaire est plus plan dans le radical soufré que dans l'analogue oxygéné. En fait, les tensions dans les cycles oxygénés sont plus fortes, parce que la dimension et la longueur de la liaison C-O sont inférieures à celles du soufre. Cette affirmation est vérifiée dans le cas du tétrahydrofur. Il présente, en effet, la plus petite constante de couplage dans la série des radicaux monosubstitués. L'écart n'est toutefois que de 2,5 G par rapport au tétrahydropyranne et la variation est encore plus faible (0,5 G) dans les radicaux soufrés, en passant du cycle à cinq atomes au cycle à six atomes.

Le couplage en β peut être calculé en utilisant la relation de McConnell : /76/

$$a_{\beta} = \rho_{\alpha}(A\cos^2\theta + B) \quad (I)$$

$$A \approx 50 \text{ G}$$

$$B \approx 5 \text{ G}$$

Dans le cas où l'on observe un blocage en position β , la différence de couplage donnée par les deux protons peut être calculée à l'aide de la relation suivante : /57/

$$\Delta_{\beta} = A\rho_{\alpha} \frac{3}{4}\cos 2\theta - \frac{\sqrt{3}}{4}\sin 2\theta \quad (II)$$

Cette relation est valable pour des protons attachés à un carbone ayant la symétrie tétraédrique. L'un des protons occupera une position pseudo-axiale et l'autre pseudo-équatoriale, par rapport à l'orbitale de l'électron non apparié.



Fig. IV-5. Conformation "twisted chair" du radical tétrahydrothiopyrannyle et position des protons β .

En se basant sur la formule (II) et en tenant compte des différences de constantes de couplage trouvées expérimentalement, on arrive à un angle θ compris entre 0° et 13° pour le proton pseudo-axial. Le couplage plus fort de ce dernier dans les composés oxygénés indique que l'un des protons β se trouve dans une position plus axiale que dans les homologues soufrés.

Les résultats obtenus montrent que dans l'ensemble

les valeurs des radicaux monosubstitués peuvent être rationalisées sur la base de relations bien établies.

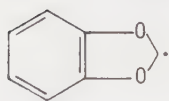
Cependant, dans le cas du tétrahydrofuranne, on voit les premiers signes d'un abaissement sensible du couplage α .

IV.B.5.b.2. Radicaux disubstitués.

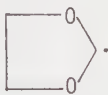
Comme pour la série des monosubstitués, on s'attend à ce que les composés dioxygénés présentent les constantes de couplage les plus faibles (en valeur absolue) et que dans ce cas aussi le cycle à cinq atomes soit à une extrémité de la série au point de vue valeur du couplage a_H . Toutefois, les variations deviennent importantes en changeant de cycle.

IV.B.5.b.2.a. Radicaux dioxygénés.

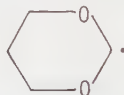
On constate ici les variations suivantes :



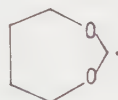
(I) 23,6 G



(II) 21,7 G



(III) 0,0 G



(IV) 3,7 G

On a un ordre décroissant des tensions en allant de gauche à droite. Le cycle dioxole est plus tendu que le 1,3-dioxolanne, ceci parce que la double liaison carbone-carbone (1,35 Å) est plus courte que la simple liaison (1,54 Å); ce qui introduit une tension supplémentaire. Paradoxalement, la valeur absolue de la constante de couplage du premier est plus grande que la deuxième, alors que nous savons que plus le radical perd de sa planéité, plus la valeur a_H s'éloigne de (-) 23 G trouvé pour le radical méthyle.

Il faut, dans ce cas, admettre que a_H vaut (+) 23 G et (+) 21,7 G pour ces deux radicaux. Un signe négatif signifierait que le radical est tout à fait plan ce qui, dans le cas

d'un hétérocycle à cinq atomes, est pratiquement impossible à cause des tensions que le cycle devrait supporter. Le signe positif indique que le radical n'est plus plan et qu'un appréciable caractère "s" peut ainsi pénétrer dans l'orbitale $2p_z$. On constate également que le phénomène est beaucoup plus accentué que pour les diéthers linéaires (en supposant un signe négatif) et que pour les composés (III) et (IV) la valeur a_H est proche de celle trouvée pour les radicaux $R-O-\dot{C}HCl$.

Une évidence directe de la non planéité du radical peut être obtenue par le couplage dû au carbone 13. On le connaît dans le cas du 1,3,5-trioxane : $a_{C13} = 99,8 \text{ G}$ [61], soit une valeur assez éloignée de celle trouvée pour le radical méthyle (38,5 G). Notons qu'ici la constante $a_H^\alpha = 0,0 \text{ G}$.

En utilisant les valeurs du tableau IV-1. (p. 73), nous pouvons tracer un diagramme donnant $a_H^\alpha = f(\theta)$.

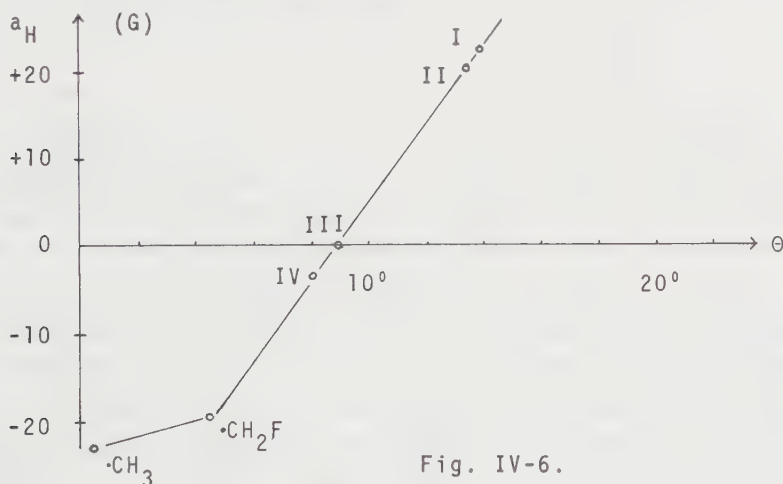


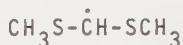
Fig. IV-6.

Ce graphique révèle que pratiquement on peut avoir n'importe quelle valeur comprise entre (-) 23 G et (+) 23 G, cette dernière n'étant pas une limite. La valeur 0,0 G est donc tout à fait fortuite. Pour le 1,3-dioxépane, nous admettons (-) 3,7 G, ceci parce que dans un cycle à sept atomes

il y a plus de possibilités de répartir les tensions sur le reste de la molécule. Le cycle à huit atomes montre une valeur a_H semblable à celle du 1,3-dioxanne, ce qui indique une conformation identique dans la région du centre radicalaire.

IV.B.5.b.2.b. Radicaux disoufrés et mixtes.

Pour les raisons vues au paragraphe IV.B.4.b. (p. 76), les cycles contenant un soufre sont moins tendus et l'on doit trouver des valeurs a_H plus proches de celles des radicaux aliphatiques soufrés. Les résultats suivants confirment ce qui précède :



(-) 14,8 G



(-) 13,5 G



(-) 15,2 G

L'effet du cycle est très peu marqué sauf dans le 1,3-dithiolanne où la valeur est légèrement plus faible que pour le 1,3-dithiane. Comme pour les composés aliphatiques, le signe de la constante est certainement négatif.

Dans les éthers-thioéthers cycliques, le 1,3-oxathiolanne montre une constante a_H particulièrement basse pour un radical contenant un soufre. Par rapport au monosubstitué (tétrahydrofuranne), l'introduction d'un soufre à la place d'un $-\text{CH}_2-$ en position 3, provoque un abaissement considérable de la valeur a_H . Par contre, dans le cycle à six atomes, cette influence ne se fait pas sentir.

IV.B.5.b.3. Rôle de l'hétéroatome.

En plus de la contrainte du cycle il faut, comme pour

la série aliphatique, tenir compte du rôle de l'hétéroatome. Ce dernier agira dans le même sens que précédemment, à savoir tendance à diminuer la planéité dans le cas de substituants électronégatifs.

On constate effectivement que les composés oxygénés montrent des valeurs a_H laissant supposer un début de structure pyramidale, alors que les soufrés ne présentent pas ce phénomène.

Les signes du tableau IV-8. ont été admis en fonction des considérations antérieures (p. 88). Pour des raisons de rationalisation, on suppose que le signe du 1,3-oxathiolanne est positif.

Si l'on examine ces résultats, on remarque aussitôt que la substitution d'un atome de soufre ou d'oxygène à un $-CH_2-$ diminue la valeur absolue de a_H dans les cycles à cinq et six atomes. Cet effet est plus sensible dans le cas du radical oxygéné que dans l'analogue soufré. Le fait de rajouter un second hétéroatome se marque très différemment selon la nature de celui-ci et le cycle étudié. Dans les cycles à six atomes, un couplage "anormal" se rencontre uniquement dans le radical dioxygéné, alors que dans les cycles à cinq atomes, la présence d'un oxygène et d'un second hétéroatome suffit à changer fortement le couplage.

Si l'on compare les radicaux à substituants identiques, on voit, pour ceux qui contiennent au moins un oxygène, une élévation de 20 G, en passant du cycle à cinq au cycle à six atomes. C'est un peu pour cette raison que nous avons postulé un signe positif à la valeur 5,1 G. C'est aussi à cause de la variation (+ 15 G) observée en mettant un deuxième oxygène. Ces considérations ne permettent cependant pas de déterminer le signe avec certitude et il est aisé de trouver d'autres arguments faisant pencher pour l'hypothèse du signe négatif. Toutefois, la valeur absolue de ce couplage étant faible, le choix de son signe n'est pas d'une importance capitale.

La combinaison de l'électronégativité de l'oxygène et de la tension du cycle apparaît clairement dans le passage du tétrahydrofuranne au 1,3-dioxolanne. La variation atteint + 35 G que nous décomposons ainsi :

- introduction du deuxième oxygène : ≈ 15 G
- tension du cycle : ≈ 20 G

Il est évident que ces valeurs ne sont qu'indicatives de l'importance relative des deux effets et ceci ne peut être pris comme une règle absolue.

IV.B.6. Tenseur g.

Nous avons vu (p. 20) que l'écart par rapport à $g_0 = 2,0023$ augmente lorsque l'électron est localisé sur un atome dont le couplage spin-orbite ξ est grand. La valeur de ce paramètre a été déterminée pour différents hétéroatomes :

2p(0)		3p(S)	3p(Cl)	/36 / cm ⁻¹
ξ	152	382	587	

Tableau IV-9.

Dans les radicaux étudiés, l'électron est dans une orbitale " π " antiliante localisée entre le carbone et l'hétéroatome. L'excitation la plus importante dans la formule de Stone est celle des électrons de la liaison σ C-X et des électrons non liants de l'hétéroatome. Ceci conduit à une augmentation de la valeur de g par rapport à 2,0023.:

$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OR}$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{SR}$
2,0025	2,0033	2,0043

On a cependant constaté que l'addition d'un deuxième atome d'oxygène pouvait légèrement diminuer le facteur g , alors que l'addition d'un deuxième atome de soufre continuait à augmenter la valeur de g . Cette augmentation peut être considérée comme normale, étant donné la plus grande délocalisation de l'électron sur le soufre dont le couplage spin-orbite est important.

Dans les radicaux dioxygénés, l'abaissement implique que l'électron libre est moins délocalisé que dans les monosubstitués. Ceci apporte une indication supplémentaire de la non planéité des radicaux dioxygénés

La faible valeur de g dans $RO\dot{C}HCl$ et $RO\dot{C}Cl_2$ comparée à celle de $\dot{C}HCl_2$ ($g = 2,0083$) montre également que les radicaux contenant du chlore et de l'oxygène sont plus pyramidaux que ceux ayant le chlore seul.

Dans les molécules cycliques, il n'y a pas de variation très appréciable du facteur g en fonction des dimensions du cycle.

IV.C. Radical piégé dans un monocristal.

La preuve expérimentale du signe négatif dans les radicaux méthyliques provient essentiellement des expériences faites sur le radical $(\text{COOH})_2\text{CH}$ créé par irradiation aux rayons X de monocristaux d'acide malonique /31/.

On peut déterminer les valeurs relatives des signes des éléments du tenseur puis séparer les composantes isotropes et anisotropes. Ceci nécessite l'observation des transitions correspondant à $\Delta M_I = \pm 1$. Le couplage anisotrope provient de l'interaction dipôle-dipôle entre l'électron dans une orbitale 2p et le proton.

McConnell a montré que si le champ H est parallèle à la direction de l'orbitale p, l'interaction dipôle-dipôle est faible, tandis que si le champ est parallèle à la liaison C-H, le couplage est grand et positif. Dans la troisième direction, perpendiculaire à C-H et à l'orbitale 2p, le couplage est grand et négatif /26/.

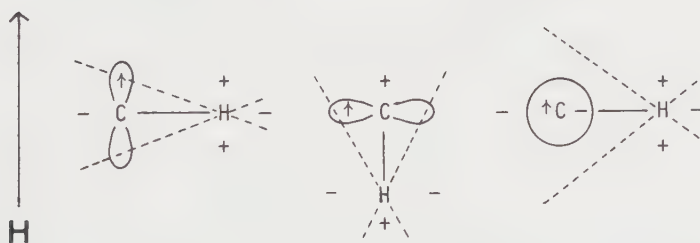


Fig. IV-8. Signe de l'interaction hyperfine anisotrope d'un proton α dans un radical orienté.

Si l'on connaît la structure cristalline, on peut déterminer l'orientation du radical et confronter ces résultats avec les directions principales du tenseur hyperfin.

Nous avons pensé appliquer la même technique à un radical provenant d'un système benzodioxole. Nous avons émis l'hypothèse que, contrairement aux cas plus habituels, la constante de couplage isotrope a_H est de signe positif.

Nous donnons dans la figure IV-9. un dessin du monocristal irradié aux rayons X, ainsi que les repères directionnels utilisés.

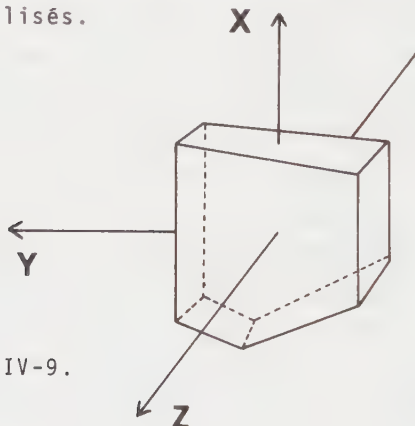
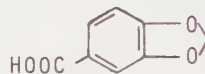


Fig. IV-9.

5-carboxy-1,3-benzodioxole :



- Irradiation RX d'un monocristal -

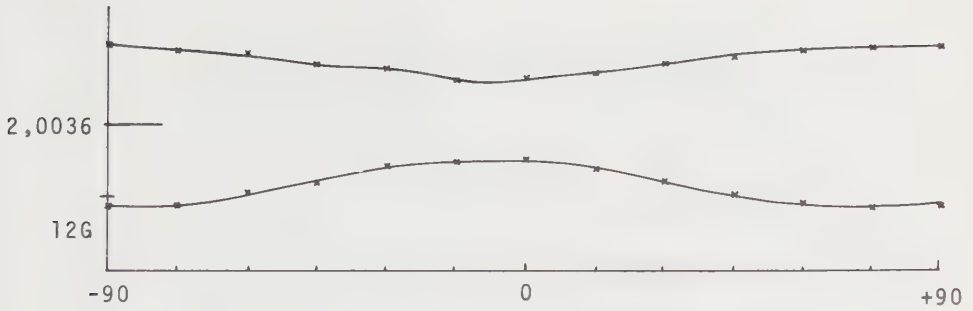
+20°

5'

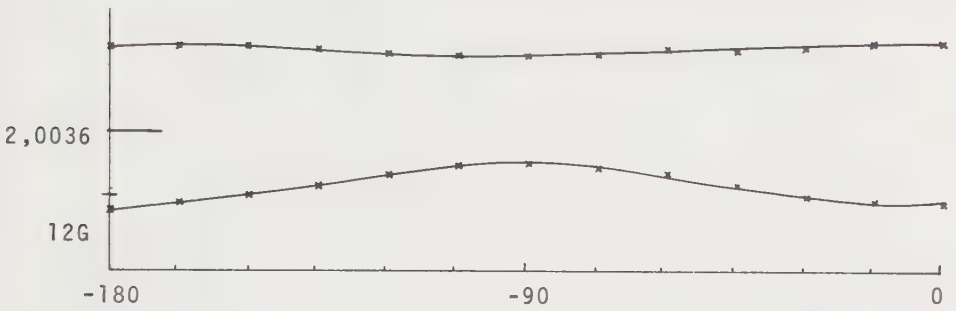


Fig. IV-10. Spectre du radical $\text{HOOC-C}_6\text{H}_3\text{-OCHO}$

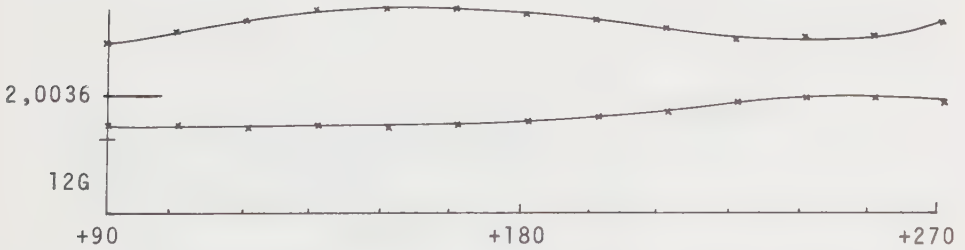
Dans certaines orientations, on voit des raies supplémentaires. Deux de celles-ci sont sans doute les transitions $\Delta M_I = \pm 1$, mais les autres doivent provenir de radicaux secondaires formés par addition d'un proton sur le cycle benzénique.



a) H_0 dans le plan XOY



b) H_0 dans le plan YOZ



c) H_0 dans le plan ZOY

Fig. IV-7. Monocristal de $\text{HOOC}-\text{C}_{\text{6}}\text{H}_{\text{3}}\text{OCH}_2\text{O}$ irradié :
variation de la position des signaux
R.P.E. en fonction de l'orientation du
champ.

	Valeurs principales de $\bar{T}$ et $\bar{g}$	cosinus directeurs		
		/X	/Y	/Z
(a)	$T_1 = 27,9$	0	-1	0
	$T_2 = 20,29$	0,5	0	0,8
	$T_3 = 10,42$	0,8	0	0,5
	$g_1 = 2,0035$	0	1	0
	$g_2 = 2,0016$	-0,48	0	0,87
	$g_3 = 2,0029$	0,87	0	0,48
(b)	$T_1 = 32,62$			
	$T_2 = 21,86$			
	$T_3 = 10,39$			
	$g_1 = 2,0035$			
	$g_2 = 2,0026$			
	$g_3 = 2,0033$			

Tableau IV-10. Valeurs principales et directions principales des tenseurs $\bar{T}$ et $\bar{g}$ relatifs aux radicaux piégés dans des monocristaux :

(a) 5-carboxy-1,3-benzodioxole

(b) acide malonique.

que /78/ /79/. La confusion qui en résulte ne permet pas d'identifier les raies $\Delta M_I = \pm 1$, de telle sorte qu'il n'est pas possible de déterminer, par cette méthode, les signes relatifs des éléments du tenseur.

Nous avons utilisé la méthode de Schonland pour calculer les valeurs des éléments des tenseurs hyperfin et spectroscopique /80/. Il est possible de construire la matrice $\bar{T}^2$ ou $\bar{g}^2$ en suivant la variation de la position des signaux en fonction de l'orientation du champ magnétique. Ces diagrammes (fig. IV-7.) ont été obtenus dans les trois plans perpendiculaires XOY, YOZ et ZOX.

On trouve, après diagonalisation, les trois valeurs principales des tenseurs $\bar{T}$ et $\bar{g}$ et celles des cosinus directeurs. Elles sont données dans le tableau IV-10.

Si toutes les valeurs du tenseur $\bar{T}$ sont de même signe, on en déduit un couplage isotrope de 19,6 G en bon accord avec la valeur expérimentale de 23 G du 1,3-benzodioxole (p.38). En prenant l'un ou l'autre des éléments négatifs, on obtient 12,8 - 6,0 et 1,0 G pour la constante isotrope. On peut ainsi affirmer que tous les éléments du tenseur $\bar{T}$ ont le même signe. Ceci donne en décomposant :

$$T_1 = 27,9 \pm 19,6 = \pm 8,3$$

$$T_2 = 20,29 \pm 19,6 = \pm 0,7$$

$$T_3 = 10,42 \pm 19,6 = \pm 9,2$$

Pour choisir entre les deux signes, il faut connaître la direction de la liaison C-H et de l'orbitale $2P_x$. Bien qu'il soit probable que la plus faible valeur de g (2,0016) corresponde à la direction de l'axe de l'orbitale $2P_z$, il n'est pas possible de tirer d'autres informations des valeurs du facteur g.

La détermination de la structure cristalline apporterait les renseignements qui manquent et permettrait de choisir avec certitude le signe de la constante.

V. CONCLUSION.

Au terme de ce travail, nous pouvons tout d'abord porter une appréciation sur la méthode de formation des radicaux par photolyse UV en présence de di-t-butyl-peroxyde. Elle s'est révélée nettement supérieure à celle, plus conventionnelle, employant un mélange oxydant dans la technique du "mixing flow", notamment en ce qui concerne la spécificité du radical créé. En effet, il nous a toujours été possible d'observer, comme radical principal, le composé correspondant à une scission homolytique en α de l'hétéroatome.

On peut remarquer en outre que les spectres obtenus en utilisant une lampe à Hg de 500W sont aussi intenses que ceux obtenus avec celle de 1000W; ce qui indique que la concentration du radical formé n'est pas directement proportionnelle à la puissance de la source UV, mais dépend plutôt de la cinétique du système et de la stabilité du radical. Il faut d'ailleurs préciser que toutes les substances irradiées n'ont pas donné automatiquement un radical et que bien des produits étudiés n'ont pas fourni de résultats.

La détermination du couplage hyperfin relatif au proton en α s'est avérée une méthode particulièrement adaptée à l'étude de la conformation des radicaux faisant l'objet de ce travail; la densité de spin au niveau de l'hydrogène passe, en effet, progressivement d'une valeur négative à une valeur positive, lorsque le radical va d'une structure plane à une structure pyramidale. Cette méthode est très sensible à de petites modifications conformationnelles. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le rôle de l'électronégativité des substituants X sur la géométrie de $R-\dot{C}(X)H$ et observer

l'aplatissement progressif lorsqu'on substitue à deux atomes de chlore des groupements SR' puis OR' .

L'observation de radicaux cycliques a permis de mettre en relief les tensions présentes dans ces derniers. Les résultats obtenus confirment ce que la structure moléculaire laissait prévoir, à savoir : une diminution des tensions en passant du cycle à cinq atomes à celui à six et sept atomes. Toutefois, s'ajoutant à la contrainte cyclique, l'hétéroatome a ici une double importance : d'une part, il peut agir par son électro-négativité comme dans les composés aliphatiques et d'autre part, sa taille et la longueur de ses liaisons peuvent augmenter ou atténuer l'effet des tensions. A ce point de vue, nous avons montré la grande différence existant entre l'oxygène et le soufre incorporés dans un cycle à même nombre d'atomes.

Pour compléter les résultats obtenus au cours de ce travail, il serait intéressant de connaître par CNDO la variation d'énergie en fonction de l'angle θ pour un radical simple tel $CH_3O\dot{C}HCl$.

L'étude de radicaux contenant un fluor et un oxygène donnerait des indications supplémentaires quant à l'influence de l'électro-négativité sur la constante de couplage a_H^α .

Une évidence indirecte du signe positif de la constante pourrait être obtenue par la valeur du couplage C^{13} ; mais, seule la détermination de la structure cristalline du 5-carboxy-1,3-benzodioxole permettrait de savoir si la valeur a_{iso} trouvée dans ce cas est positive ou négative.

B I B L I O G R A P H I E

- /1/ J.Q.ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 90, 5363 (1968).
- /2/ C.WALLING, Free Radicals in solution (John Wiley & Sons Inc. 1957).
- /3/ M.GOMBERG, J. Am. Chem. Soc., 22, 757 (1900).
- /4/ F.PANETH et W.HOFEDITZ, Ber., 62, 1335 (1929).
- /5/ M.S.BLOIS, Jr, Free Radicals in Biological Systems, (Academic Press 1961).
- /6/ C.S.MARVEL, M.B.MUELLER, C.M.HIMEL et J.F.KAPLAN, J. Am. Chem. Soc., 61, 2771 (1939).
- /7/ R.G.W.NORRISH et G.PORTER, Nature, 164, 658 (1949).
- /8/ M.KASHA, Chem. Revs, 41, 401 (1947).
- /9/ L.G.GOUY, Compt. Rend., 109, 935 (1889).
- /10/ H.THEORELL, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., A16, 1 (1943).
- /11/ E.ZAVOISKY, J. Phys. U.S.S.R., 9, 211 (1945).
- /12/ J.R.MORTON, Chem. Revs, 64, 453 (1964).
- /13/ D.J.E.INGRAM, Free Radicals as Studied by E.S.R., Butterworths, London, 1958.
- /14/ W.T.DIXON et R.O.C.NORMAN, J. Chem. Soc., 1963, 3119.
- /15/ P.B.AYSCOUGH, F.P.SARGENT et R.WILSON, J. Chem. Soc., 1963, 5418.
- /16/ R.WILSON, J. Chem. Soc., (B) 84, 1581 (1968).
- /17/ R.LIVINGSTONE et H.ZELDES, J. Chem. Phys., 44, 1245 (1966).
- /18/ A.HUDSON et A.HUSSAIN, J. Chem. Soc., (B) 1969, 793.
- /19/ P.J.KRUSIC et J.K.KOCHI, J. Am. Chem. Soc., 90, 7155 (1968).
- /20/ A.HUDSON et R.A.JACKSON, Chem. Com., 1969, 1323.
- /21/ E.R.BELL, F.F.RUST et W.E.VAUGHAN, J. Am. Chem. Soc., 72, 337 (1950).

- /22/ D.H.VOLMAN et W.M.GRAVEN, J. Am. Chem. Soc., 75, 2112 (1953).
- /23/ B.C.GILBERT, E.S.R., Serie Specialist Periodical Report Vol. I, 209 (1973).
- /24/ R.LACROIX, Introduction à la Mécanique Quantique, polycopié p. 76.
- /25/ E.FERMI, Z. Physik., 60, 320 (1930).
- /26/ J.E.WERTZ et J.R.BOLTON, E.S.R., McGraw-Hill Book Co., New York, 1972, p. 260.
- /27/ A.CARRINGTON et A.D.McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper International, New York, 1967.
- /28/ H.M.McCONNELL et D.B.CHESNUT, J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
- /29/ T.COLE, H.O.PRITCHARD, N.R.DAVIDSON et H.M.McCONNELL, Mol. Phys., 1, 406 (1958).
- /30/ H.M.McCONNELL, J. Chem. Phys., 24, 632 (1956).
- /31/ H.M.McCONNELL, C.HELLER, T.COLE et R.W.FESSENDEN, J. Am. Chem. Soc., 82, 766 (1960).
- /32/ D.LAZDINS et M.KARPLUS, J. Am. Chem. Soc., 87, 920 (1965).
- /33/ F.J.ADRIAN, E.L.COCHRAN et V.A.BOWERS, J. Chem. Phys., 36, 1661 (1962).
- /34/ R.W.FESSENDEN et R.H.SCHULER, J. Chem. Phys., 43, 2704 (1965).
- /35/ A.J.STONE, Proc. Roy. Soc. A., 271, 424 (1963).
- /36/ H.M.McCONNELL et R.E.ROBERTSON, J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).
- /37/ D.J.E.INGRAM, Spectroscopy at Radio and Microwave Frequencies, Butterworths, London, 1967.
- /38/ H.FISCHER, Free Radicals, Vol. II, J. Wiley & Sons, Inc., 1973, p. 467.

- /39/ B.S.SNOWDEN, Jr. et E.T.STROM, Mobil Research and Development Corp., Modified from E.W.STONE, Harvard University, 1962.
- /40/ A.HUDSON et H.A.HUSSAIN, Mol. Phys., 16, 199 (1969).
- /41/ J.S.ALLEN et H.HIBBERT, J. Am. Chem. Soc., 56, 1398 (1934).
- /42/ C.R.JOHNSON et D.McCANTS, Jr, J. Am. Chem. Soc., 87, 1112 (1965).
- /43/ P.A.LAURENT, P.TARTE et B.RODRIGUES, Bull. Soc. Chim. Fr., 1959, 946.
- /44/ F.DALLACKER et H.ZEGERS, Liebigs Ann. Chem., 189, 158 (1965).
- /45/ A.SCHOENBERG et K.PRAEFCKE, Chem. Ber., 100, 783 (1967).
- /46/ R.GERDIL, J. Chem. Soc. B, 1966, 1071.
- /47/ T.C.WHITNER, Jr. et E.REID, J. Am. Chem. Soc., 43, 639 (1921).
- /48/ C.DJERASSI et M.GORMAN, J. Am. Chem. Soc., 75, 3707 (1953).
- /49/ H.LAATO, C.A., 54, 19468 f (1960).
- /50/ D.H.HOLSBOER, J.W.SCHEEREN et A.P.M.VAN DER VEEK, Recueil, 90, 556 (1971).
- /51/ W.STEVENS et A.VAN ES, Recueil, 83, 1297 (1964).
- /52/ S.W.BENNETT, C.EABORN, A.HUDSON, R.A.JACKSON et K.D.J.ROOT, J. Chem. Soc. A, 1970, 348.
- /53/ A.HUDSON et K.D.J.ROOT, Tetrahedron, 25, 5311 (1969).
- /54/ I.BIDDLES, A.HUDSON et J.T.WIFFEN, Tetrahedron, 28, 867 (1972).
- /55/ J.Q.ADAMS, J. Am. Chem. Soc., 92, 4535 (1970).
- /56/ P.J.KRUSIC et J.K.KOCHI, J. Am. Chem. Soc., 93, 846 (1971).
- /57/ E.A.C.LUCKEN et B.PONCIONI, Helv. Chim. Acta, 55, 2673 (1972).
- /58/ A.L.J.BECKWITH et P.K.TINDAL, Austr. J. Chem., 1971, 2103.

- /59/ T.SHIGA, A.BOUKHORS et P.DOZOU, J. Phys. Chem., 71,
4264 (1967).
- /60/ A.HUDSON et K.D.J.ROOT, Advances in Magnetic Resonance,
5, p. 3, Academic Press, 1971.
- /61/ A.J.DOBBS, B.C.GILBERT et R.O.C.NORMAN, J. Chem. Soc.,
A, 1971, 124.
- /62/ J.K.KOCHI et P.J.KRUSIC, J. Am. Chem. Soc., 90, 7157
(1968).
- /63/ R.J.GILLESPIE, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
- /64/ A.D.WALSH, J. Chem. Soc., 1953, 2296.
- /65/ P.W.ATKINS et M.C.R.SYMONS, The Structure of Inorganic
Radicals, p. 170, Elsevier, 1967.
- /66/ D.L.BEVERIDGE, P.A.DOBOSH et J.A.POPLE, J. Chem. Phys.,
48, 4802 (1968).
- /67/ M.KARPLUS, J. Chem. Phys., 30, 15 (1959).
- /68/ A.OHNO et Y.OHNISHI, Tetrahedron, 50, 4405 (1969).
- /69/ P.TARTE et P.A.LAURENT, Bull. Soc. Chim. Belges, 69,
120 (1960).
- /70/ D.R.WILLIAMS et L.T.KONTNIK, J. Chem. Soc. B, 1971,
312.
- /71/ J.DALE, T.EKELAND et J.KRANE, J. Am. Chem. Soc., 94,
1389 (1972).
- /72/ M.LEHNIG et H.FISCHER, Z. Naturforsch., 27a, 1300
(1972).
- /73/ A.J.BOWLES, A.HUDSON et R.A.JACKSON, Chem. Phys. Lett.,
5, 552 (1970).
- /74/ S.P.MISHRA, G.W.NEILSON et M.C.R.SYMONS, J. Chem. Soc.,
Far. Tr. II, 9, 1425 (1973).
- /75/ H.FISCHER, Z. Naturforsch., 20a, 428 (1965).
- /76/ C.HELLER et H.M.McCONNELL, J. Chem. Phys., 32, 1535
(1960).
- /77/ A.J.DOBBS, B.C.GILBERT et R.O.C.NORMAN, Chem. Commun.,
1969, 1353.

- /78/ M.GEOFFROY et E.A.C.LUCKEN, Mol. Phys., 24, 335 (1972).
/79/ S.P.MISHRA et M.C.R.SYMONS, Tetrahedron Lett., 41,
4061 (1973).
/80/ D.S.SCHONLAND, Proc. Phys. Soc., 73, 788 (1959).

